



Leibniz
Universität
Hannover



Institut für Radioökologie und Strahlenschutz
Leibniz Universität Hannover

Diplomarbeit

Charakteristische Grenzen nach DIN ISO 11929

Linda Peters

Matrikelnummer 2523750

16. Februar 2012

Referent: Prof. Dr. Rolf Michel
Korreferent: Prof. Dr. Clemens Walther

Korrigierte Version vom 03.04.2012

Diese Version enthält gegenüber der abgelieferten Prüfungsversion Veränderungen, die Kommentaren des AK Sigmas des Fachverbands für Strahlenschutz entsprechen.

Erklärung der Selbstständigkeit

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die Zitate deutlich kenntlich gemacht zu haben.

Hannover, den 15.02.2012

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation und Aufgabenstellung	2
2	Standardunsicherheit	5
2.1	Nomenklatur	5
2.2	Die Wahrscheinlichkeit bei einem Würfelspiel	6
2.3	Die Wahrscheinlichkeitsdichte	7
2.4	Frequentistische Statistik und Bayes-Statistik	8
2.5	Das Prinzip der maximalen Informationsentropie und das Bayes-Theorem	10
2.6	Normung von Messunsicherheiten: DIN 1319 und GUM	12
2.7	Ermittlung von Standardunsicherheiten nach GUM	14
2.8	Standardunsicherheiten nach GUM	15
3	Charakteristische Grenzen nach DIN ISO 11929	19
3.1	Entstehungsgeschichte und theoretischer Hintergrund	19
3.2	Vergleich der charakteristischen Grenzen mit und ohne Berücksichtigung von Typ B Unsicherheiten	20
3.3	Das Verfahren zur Berechnung der charakteristischen Grenzen nach DIN ISO 11929	21
4	Beispiel für das Beiblattformat zu DIN ISO 11929	33
4.1	Messung einer Nettozählrate bei Zeitvorwahl	33
5	Ermittlung der Aktivität durch Kalibrierung	39
5.1	Zählende Messung mit einem Geiger-Müller-Zählrohr	39
5.2	Ratemeter-Messung mit einem Geiger-Müller-Zählrohr	46
6	Umweltüberwachung	53
6.1	Überwachung der Strontium-90-Aktivitätskonzentration von Kuhmilch	53
6.2	Ermittlung der Aktivitätskonzentration von Strontium-89 und Strontium-90 Teil 1: Berechnung der Aktivitätskonzentration von Strontium-89	61
6.3	Ermittlung der Aktivitätskonzentration von Strontium-89 und Strontium-90 Teil 2: Berechnung der Aktivitätskonzentration von Strontium-90	73
7	Ausscheidungsanalytik	83
7.1	Messung der Aktivität von Americium-241 mittels α -Spektrometrie in einer Ausscheidungsprobe	83
7.2	Messung der Aktivität von Strontium-90 mittels β -Spektrometrie in einer Ausscheidungsprobe	90
7.3	Messung der Aktivität von Thorium-232 mittels α -Spektrometrie in einer Ausscheidungsprobe	97

8	Gammastrahlenspektrometrie	105
8.1	Gammastrahlenspektrometrische Untersuchung einer Bodenprobe auf Cäsium-137	105
8.2	Uran-235-Gamma-Spektrometrie mit der 186 keV-Gamma-Linie unter Berücksichtigung der Interferenz durch Radium-226	113
8.3	Ermittlung der inkorporierten Aktivität bei einer Iod-131-Therapie mittels der conjugate view method	120
9	Luftprobenmessungen	131
9.1	Aufsammlen von Aerosolen mit nachträglicher Messung der Aktivitätskonzentration bei einer Aerosolbilanzierung	131
9.2	Direkte Aktivitätsmessung einer Probe bei einer Gasüberwachung	138
9.3	Aufsammlen von Aerosolen mit gleichzeitiger Messung der Aktivität bei einem Aerosolmonitor	146
10	Radiometrische Kaliumbestimmung	155
10.1	Prüfung der statistischen Reinheit des Messplatzes	155
10.2	Kalibrierung durch Messung von fünf verschiedenen KCl-Lösungen und Bestimmung der Kaliumkonzentration von zwei unbekanntem KCl-Lösungen	159
11	Zusammenfassung und Ausblick	171
	Anhang	173
	A Wischtest	173
	Verwendete Hilfsmittel	175
	Literaturverzeichnis	177
	Danksagung	183

Tabellen- und Abbildungsverzeichnis

Tabelle 3.1:	Vergleich der charakteristischen Grenzen berechnet mit und ohne Typ B Unsicherheiten	21
Tabelle 4.1:	Vorgaben	37
Tabelle 4.2:	Auswertung der Messung	37
Tabelle 4.3:	Ergebnis und charakteristische Grenzen	37
Tabelle 5.1:	Eingabegrößen und Messdaten	41
Tabelle 5.2:	Vorgaben	44
Tabelle 5.3:	Auswertung der Messung	44
Tabelle 5.4:	Ergebnis und charakteristische Grenzen	45
Tabelle 5.5:	Eingabegröße und Messdaten	48
Tabelle 5.6:	Vorgaben	51
Tabelle 5.7:	Auswertung der Messung	51
Tabelle 5.8:	Ergebnis und charakteristische Grenzen	52
Tabelle 6.1:	Eingabegrößen und Messdaten	56
Tabelle 6.2:	Sensitivitätskoeffizienten und Standardunsicherheiten	58
Tabelle 6.3:	Vorgaben	60
Tabelle 6.4:	Auswertung der Messung	60
Tabelle 6.5:	Ergebnis und charakteristische Grenzen	61
Tabelle 6.6:	Eingabegrößen und Messdaten	66
Tabelle 6.7:	Sensitivitätskoeffizienten und Standardunsicherheiten	69
Tabelle 6.8:	Vorgaben	71
Tabelle 6.9:	Auswertung der Messung	72
Tabelle 6.10:	Ergebnis und charakteristische Grenzen	72
Tabelle 6.11:	Eingabegrößen und Messdaten	75
Tabelle 6.12:	Sensitivitätskoeffizienten und Standardunsicherheiten	77
Tabelle 6.13:	Vorgaben	80
Tabelle 6.14:	Auswertung der Messung	80
Tabelle 6.15:	Ergebnis und charakteristische Grenzen	80
Tabelle 7.1:	Eingabegrößen und Messdaten	85
Tabelle 7.2:	Vorgaben	89
Tabelle 7.3:	Auswertung der Messung	89
Tabelle 7.4:	Ergebnis und charakteristische Grenzen	89
Tabelle 7.5:	Eingabegrößen und Messdaten	92
Tabelle 7.6:	Sensitivitätskoeffizienten und Standardunsicherheiten	94
Tabelle 7.7:	Vorgaben	96
Tabelle 7.8:	Auswertung der Messung	96

Tabelle 7.9:	Ergebnis und charakteristische Grenzen	96
Tabelle 7.10:	Eingabegrößen und Messdaten	100
Tabelle 7.11:	Gemessene Anzahl der Impulse bei der Blindwertmessung.	100
Tabelle 7.12:	Vorgaben	103
Tabelle 7.13:	Auswertung der Messung	103
Tabelle 7.14:	Ergebnis und charakteristische Grenzen	103
Tabelle 8.1:	Messdaten des Vielkanal-Spektrums	107
Tabelle 8.2:	Eingabegrößen und Messdaten	109
Tabelle 8.3:	Vorgaben	112
Tabelle 8.4:	Auswertung der Messung	112
Tabelle 8.5:	Ergebnis und charakteristische Grenzen	113
Tabelle 8.6:	Eingabegrößen und Messdaten	116
Tabelle 8.7:	Vorgaben	119
Tabelle 8.8:	Auswertung der Messung	119
Tabelle 8.9:	Ergebnis und charakteristische Grenzen	120
Tabelle 8.10:	Eingabegrößen und Messdaten	124
Tabelle 8.11:	Vorgaben	128
Tabelle 8.12:	Auswertung der Messung	129
Tabelle 8.13:	Ergebnis und charakteristische Grenzen	129
Tabelle 9.1:	Eingabegrößen und Messdaten	133
Tabelle 9.2:	Vorgaben	136
Tabelle 9.3:	Auswertung der Messung	137
Tabelle 9.4:	Ergebnis und charakteristische Grenzen	137
Tabelle 9.5:	Eingabegrößen und Messdaten	140
Tabelle 9.6:	Standardunsicherheiten und Sensitivitätskoeffizienten	143
Tabelle 9.7:	Vorgaben	145
Tabelle 9.8:	Auswertung der Messung	145
Tabelle 9.9:	Ergebnis und charakteristische Grenzen	145
Tabelle 9.10:	Eingabegrößen und Messdaten	148
Tabelle 9.11:	Sensitivitätskoeffizienten und Standardunsicherheiten	150
Tabelle 9.12:	Vorgaben	152
Tabelle 9.13:	Auswertung der Messung	153
Tabelle 9.14:	Ergebnis und charakteristische Grenzen	153
Tabelle 10.1:	Sortierte Messwerte	156
Tabelle 10.2:	Ergebnisdokumentation	159
Tabelle 10.3:	Eingabewerte und Standardunsicherheit	161
Tabelle 10.4:	Vorgaben	168

Tabelle 10.5:	Auswertung der Messung	169
Tabelle 10.6:	Ergebnis und charakteristische Grenzen	169
Abbildung 2.1:	Die Wahrscheinlichkeitsdichte bei einem Spiel mit einem sechsseitigen Würfel	6
Abbildung 2.2:	Das Coverage Intervall einer PDF	7
Abbildung 2.3:	Aus dem Modellprior und dem Datenprior ergibt sich der Posterior	10
Abbildung 3.1:	Das Quadrat der Standardunsicherheit $u(\tilde{y})$ als Funktion des wahren Wertes \tilde{y}	25
Abbildung 3.2:	Die Ermittlung der Erkennungsgrenze	26
Abbildung 3.3:	Die Erkennungsgrenze	28
Abbildung 3.4:	Die Nachweisgrenze	29
Abbildung 3.5:	Die Vertrauensgrenzen	30
Abbildung 8.1:	Gemessenes Gammaspektrum von Cäsium-137	108
Abbildung 10.1:	Messwerte pro Klasse aufgetragen gegen die Impulse pro Minute	157
Abbildung 10.2:	Kumulierte Anzahl der Werte aufgetragen gegen die Impulse pro Minute	157
Abbildung 10.3:	Messwerte kumuliert aufgetragen gegen hypothetischen Werte der Verteilungsfunktion	158
Abbildung 10.4:	Kalibrierfunktion mit den Messwerten und den Standardunsicherheiten	163

Symbolverzeichnis

Das Symbolverzeichnis ist größtenteils wörtlich aus [DIN 2011] übernommen worden. Physikalische Größen werden mit Großbuchstaben bezeichnet und müssen von ihren Werten unterschieden werden, die mit den entsprechenden Kleinbuchstaben bezeichnet werden.

m	Anzahl der Eingangsgrößen
X_i	Eingangsgröße ($i = 1, \dots, m$)
x_i	Schätzwert der Eingangsgröße X_i
$u(x_i)$	Standardunsicherheit der Eingangsgröße X_i zum Schätzwert x_i
$h_1(x_1)$	Standardunsicherheit $u(x_1)$ als Funktion des Schätzwertes x_1
Δx_i	Breite des Bereichs der möglichen Werte der Eingangsgröße X_i
$u_{\text{rel}}(w)$	relative Standardunsicherheit einer Größe W zum Schätzwert w
G	Modellfunktion
Y	Zufallsvariable als Schätzer für die Messgröße; auch als Formelzeichen für die nichtnegative Messgröße selbst verwendet, die den betrachteten physikalischen Effekt quantifiziert
\tilde{y}	wahrer Wert der Messgröße. Liegt der betrachtete physikalische Effekt nicht vor, ist $\tilde{y} = 0$, anderenfalls ist $\tilde{y} > 0$.
y	ermittelter Wert des Schätzers Y ; primäres Messergebnis für die Messgröße
y_j	Werte y aus unterschiedlichen Messungen ($j = 0, 1, 2, \dots$)
$u(y)$	Standardunsicherheit der Messgröße zum primären Messergebnis y
$\tilde{u}(\tilde{y})$	Standardunsicherheit des Schätzers Y als Funktion des wahren Wertes \tilde{y} der Messgröße
\hat{y}	besten Schätzwert der Messgröße
$u(\hat{y})$	Standardunsicherheit der Messgröße zum besten Schätzwert \hat{y}
y^*	Erkennungsgrenze für die Messgröße
$y^\#$	Nachweisgrenze für die Messgröße
y_r	Richtwert für die Messgröße
$y^\triangleleft, y^\triangleright$	untere bzw. obere Vertrauensgrenze für die Messgröße
r_i	Schätzwert der Zählrate der Eingangsgröße R_i
r_n	Schätzwert der Zählrate des Nettoeffektes (Nettozählrate)
r_b, r_g	Schätzwert der Zählrate des Bruttoeffektes (Bruttozählrate)
r_0	Schätzwert der Zählrate des Nulleffektes (Nulleffektzählrate)
n_i	Anzahl der Impulse bei der Messung der Zählrate r_i
n_g, n_0	Anzahl der Impulse des Bruttoeffektes bzw. Nulleffektes
t_i	Messdauer der Zählrate r_i
t_g, t_0	Messdauer des Bruttoeffektes bzw. Nulleffektes
τ_g, τ_0	Zeitkonstante eines Ratemeters bei der Messung des Bruttoeffektes bzw. Nulleffektes
α	Wahrscheinlichkeit für eine falsch positive Entscheidung
β	Wahrscheinlichkeit für eine falsch negative Entscheidung

-
- $1-\gamma$ Wahrscheinlichkeit zum Vertrauensbereich für die Messgröße
- k_p, k_q Quantile der standardisierten Normalverteilung zur Wahrscheinlichkeit p bzw. q (z.B. $p=1-\alpha, 1-\beta$ oder $1-\gamma/2$)
- $\Phi(t)$ Verteilungsfunktion der standardisierten Normalverteilung. Es gilt $\Phi(k_p) = p$.

Abkürzungsverzeichnis

AKU	Arbeitskreis Umweltüberwachung des Fachverbands für Strahlenschutz
AK SIGMA	Arbeitskreis Nachweisgrenze des Fachverbands für Strahlenschutz
BIPM	Bureau International des Poids et Mesures
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
CIPM	Comité International des Poids et Mesures
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
DKE	Kommission Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik im DIN und VDE
VDE	Verband der Elektrotechnik, Elektronik und Informationstechnik e.V
FS	Fachverband für Strahlenschutz e.V.
GAK 967.2.1	gleichzeitiger gemeinsamer Arbeitskreis „Nachweis- und Erkennungsgrenzen bei Kernstrahlungsmessungen“ des FS und der DKE zum AK SIGMA
GUM	Guide to the expression of uncertainty in measurement
GUM Supplement 1	Guide to the expression of uncertainty in measurement, Supplement 1
IAEA	Internationale Atomenergie-Organisation, engl.: International Atomic Energy Agency
ICRP	International Commission on Radiological Protection
ISO	Internationale Organisation für Normung, engl.: International Organization for Standardization
ISO/TC 85/SC 2/WG 17	Technical Committee (TC) 85 „Nuclear Energy“ von ISO, Subcommittee (SC) 2 „Radiation Protection“, Arbeitsgruppe (WG) 17 „Radioactivity Measurements“
IRS	Institut für Radioökologie und Strahlenschutz der Leibniz Universität Hannover
JCGM	Joint Committee for Guides in Metrology
LUH	Leibniz Universität Hannover
VIM	International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology

1 Einleitung

Bei der Messung von ionisierender Strahlung ist eine ausführliche Bewertung des Messverfahrens zur Qualitätskontrolle in allen Bereichen des Strahlenschutzes erforderlich. Dafür ist die Quantifizierung von Messunsicherheiten und charakteristischen Grenzen unerlässlich.

Eine Aussage über die Zuverlässigkeit einer Messung und ihres Messergebnisses ist ohne Angabe der zugeordneten Standardunsicherheiten nicht möglich, da das Messergebnis ohne sie unvollständig ist. Eine Beurteilung des angewendeten Messverfahrens ist im Umgang mit ionisierender Strahlung erforderlich, da das Nachweisvermögen jeder Messung begrenzt ist. Denn zusätzlich zu der ionisierenden Strahlung einer Probe radioaktiven Materials wird bei Kernstrahlungsmessungen der Untergrund der natürlichen Umgebungsstrahlung gemessen. Die Konzentration eines Radionuklids, eines Elements oder einer Verbindung wird bei der Spurenanalytik gegen einen analytischen Blindwert bestimmt. In der Metrologie wird der wahre Wert \bar{y} einer nichtnegativen Messgröße Y stets durch seinen unsicheren Messwert y geschätzt.

Bei der Beurteilung des Messverfahrens muss wegen dieser Beschränkungen zusätzlich zu der Berechnung des Messergebnisses und der ihm zugeordneten Standardunsicherheit entschieden werden,

- ob die Probe einen Beitrag zu den gemessenen Kernstrahlungsereignissen leistet,
- wie groß der kleinste Beitrag der Probe ist, der mit dem angewendeten Messverfahren noch zuverlässig nachgewiesen werden kann und
- welcher Wertebereich den wahren Wert der Messgröße mit großer Sicherheit enthält, falls ein Probenbeitrag erkannt worden ist.

Als Entscheidungshilfen werden die charakteristischen Grenzen ermittelt, deren Konzept auf der Entscheidungstheorie beruht. Mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit für Entscheidungsfehler erlauben die charakteristischen Grenzen nach DIN ISO 11929 [DIN 2011] eine Entscheidung darüber, ob sich bei einfachen Kernstrahlungsmessungen unter den gemessenen Ereignissen ein Beitrag der Probe befindet und welches der kleinste wahre Wert des Probenbeitrags ist, der noch zuverlässig gemessen werden kann:

- Die Erkennungsgrenze (engl.: decision threshold) entscheidet darüber, ob der durch die Messgröße quantifizierte physikalische Effekt vorliegt.
- Die Nachweisgrenze (engl.: detection limit) benennt den kleinsten wahren Wert einer Messgröße, der mit dem angewendeten Messverfahren noch nachgewiesen werden kann. Mit ihr ist eine Entscheidung darüber möglich, ob das gewählte Messverfahren die gestellten Anforderungen erfüllt und somit als Nachweisverfahren geeignet ist.
- Die Vertrauensgrenzen (engl.: confidence limits) definieren einen Vertrauensbereich, sofern ein physikalischer Effekt mit der Überschreitung der Erkennungsgrenze erkannt wurde. Dieser

Vertrauensbereich enthält mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit den wahren Wert der Messgröße.

Damit eine Kommunikation zwischen internationalen Institutionen möglich ist, sollte bei einer Aussage über die Zuverlässigkeit einer Messung und ihres Messergebnisses die Berechnung der Standardunsicherheiten und der charakteristischen Grenzen auf einer konsistenten und international standardisierten Methodik beruhen. Außerdem sollte die neue Entwicklung in der Metrologie, bei der Unsicherheitsanalyse alle Unsicherheitsquellen zu beachten, berücksichtigt werden. Das ist auf der Grundlage der Bayes-Statistik und der Bayes'schen Theorie der Messunsicherheiten möglich. Für die Berechnung von Standardunsicherheiten sind diese Forderungen auf der Grundlage des „ISO Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement“ (im Folgenden GUM genannt) [JCGM 2008a] und des „GUM Supplement 1“ [JCGM 2008b] erfüllt. Für die Berechnung der charakteristischen Grenzen entspricht international diesen Forderungen „ISO 11929 – Determination of the characteristic limits (decision threshold, detection limit and limits of the confidence interval) for measurements of ionizing radiation – Fundamentals and application“ [ISO 2010]. In Deutschland erschien im Januar 2011 die Norm „DIN ISO 11929 – Bestimmung der charakteristischen Grenzen (Erkennungsgrenzen, Nachweisgrenze und Grenzen des Vertrauensbereichs) bei Messungen ionisierender Strahlung – Grundlagen und Anwendungen“ [DIN 2011]. Sie ist die deutsche Version von ISO 11929 und ersetzt alle Teile der DIN 25482 (erster Teil: [DIN 1989]) für die Ermittlung der charakteristischen Grenzen.

1.1 Motivation und Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Diplomarbeit ist es, einen ersten Entwurf für ein Beiblatt zu DIN ISO 11929 zu erstellen. Dieses Beiblatt soll den Anwendern von DIN ISO 11929 helfen, anhand von Beispielen aus ihrem eigenen Fachgebiet eine größere Sicherheit im Umgang mit den mathematischen Verfahren der Norm zu erlangen.

In dieser Arbeit werden dazu zuerst die theoretischen Grundlagen zusammengefasst. In Kapitel 2 wird die historische Entwicklung der Messunsicherheiten und die Entwicklung der Metrologie der letzten Jahre dargestellt. Zudem werden die Grundlagen der Berechnung der Standardunsicherheiten nach GUM erläutert. In Kapitel 3 wird mit der Entstehungsgeschichte von DIN ISO 11929 das Thema der charakteristischen Grenzen eingeführt. Anschließend werden die Grundlagen der charakteristischen Grenzen in der Reihenfolge der allgemeinen Vorgehensweise nach DIN ISO 11929 erklärt und anhand von Beispielen erläutert.

Die Kapitel 4 bis 10 bilden den Hauptteil dieser Arbeit. Er besteht aus einer Zusammenstellung verschiedener Anwendungsbeispiele, die nach den Vorgaben von DIN ISO 11929 berechnet und präsentiert werden. Durch die Wiederholung der Methodik an verschiedenen Beispielen und durch die Angabe der Daten zum Nachrechnen wird eine Schulung des Anwenders möglich.

Die Beispiele werden thematisch nach Anwendungsgebiet und mit steigendem Schwierigkeitsgrad geordnet. So ist auch für einen ungeübten Anwender ein schneller Einstieg in die Materie möglich. In jedem Themengebiet wird mit dem einfachsten Beispiel begonnen und der Schwierigkeitsgrad erhöht, sodass es für einen geübten Anwender genügt, sein eigenes Anwendungsgebiet durchzuarbeiten oder die Arbeit als Nachschlagewerk zu nutzen.

Das letzte Beispiel ist eine Auswertung zu einem existierenden Versuch eines Fortgeschrittenenpraktikums am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz der Leibniz Universität Hannover. Es wird zwar nicht in das Beiblatt aufgenommen werden, jedoch kann es als Muster für einen Praktikumsbericht dienen, wie er im Rahmen der studentischen Ausbildung verlangt wird. Das Neue an diesem Bericht ist der Schwerpunkt der Auswertung, der auf der Unsicherheitsbestimmung nach GUM und der Ermittlung der charakteristischen Grenzen DIN ISO 11929 liegt.

Zum Schluss wird eine Zusammenfassung dieser Diplomarbeit gegeben mit einem Ausblick auf die in Zukunft noch zu leistende Arbeit für ein Beiblatt zu DIN ISO 11929. Im Anhang werden weitere Daten präsentiert.

2 Standardunsicherheit

Die Definition der Standardunsicherheit im International Vocabulary of Metrology [JCGM 2008c] (im Folgenden VIM genannt) lautet: "Die Messunsicherheit (Unsicherheit, Standardunsicherheit) ist ein nichtnegativer Parameter, der die Streuung eines wahren Wertes einer Messgröße basierend auf den verwendeten Informationen charakterisiert."

In diesem Kapitel wird der Begriff der Standardunsicherheit genauer betrachtet: Nach der Einführung der Nomenklatur der Metrologie werden die Grundlagen für die heute allgemein gültige Definition der Standardunsicherheit nach dem VIM behandelt. Dazu werden zunächst frühe mathematische Beschreibungen der Wahrscheinlichkeit durch Laplace dargestellt. Danach wird die Bayes-Statistik erläutert und das Prinzip der maximalen Informationsentropie von Jaynes erklärt. Im Anschluss wird die Ermittlung der Standardunsicherheit nach GUM und GUM Supplement 1 dargestellt.

2.1 Nomenklatur

Bevor der Begriff der Unsicherheit behandelt werden kann, ist die Kenntnis der Nomenklatur der Metrologie notwendig (vgl. [JCGM 2008a] und [DIN 2011]). Besonders zu beachten ist Groß- und Kleinschreibung der Symbole¹: Die Messgrößen werden mit Großbuchstaben und die Schätzwerte der Messgrößen mit den entsprechenden Kleinbuchstaben bezeichnet.

Für einen zu untersuchenden physikalischen Effekt wird eine nichtnegative Messgröße Y festgelegt. Über ein Modell der Auswertung G ist die Messgröße Y mit verschiedenen Eingangsgrößen X_i ($i = 1, \dots, m$) verbunden:

$$Y = G(X_1, X_2, \dots, X_m). \quad (2.1)$$

Die Schätzwerte x_i der unbekanntenen wahren Werte der Eingangsgrößen X_i werden durch Messungen oder aus anderen Quellen ermittelt. Die Standardunsicherheiten $u(x_i)$ sind den Schätzwerten x_i zugeordnet und werden ebenfalls ermittelt. Mit einer Auswertung der Messung durch Einsetzen der Schätzwerte x_i in das Modell der Auswertung

$$y = G(x_1, x_2, \dots, x_m) \quad (2.2)$$

ergibt sich das primäre Messergebnis. Es ist der Messwert y , der den unbekanntenen wahren Wert \tilde{y} der Messgröße Y schätzt. Zusammen mit der zugehörigen primären Standardunsicherheit $u(y)$ ist der Messwert y das primäre vollständige Messergebnis für die Messgröße Y . Es lässt sich für die Messgröße Y ein bester Schätzwert \hat{y} mit der zugehörigen Standardunsicherheit $u(\hat{y})$ ermitteln.

¹ Eine Liste aller verwendeten Symbole befindet sich im Symbolverzeichnis.

Wie all diese Parameter berechnet werden, wird in den nächsten Abschnitten und Kapiteln erläutert. Zunächst wird der Begriff der Unsicherheit bei einem Würfelspiel beschrieben.

2.2 Die Wahrscheinlichkeit bei einem Würfelspiel

Bei einem Würfelspiel ist die Unsicherheit das Unwissen darüber, wie die Würfel fallen werden. Es ist lediglich möglich, eine Wahrscheinlichkeit für ein Ereignis anzugeben.

Mit dem Indifferenzprinzip erlaubte Laplace 1812 in seinem Werk „Théorie Analytique des Probabilités“ [Laplace 1812] die mathematische Beschreibung dieses Wahrscheinlichkeitsbegriffs. Ein sechsseitiger Würfel hat sechs mögliche, sich gegenseitig ausschließende Ereignismöglichkeiten. Wird eine diskrete Gleichverteilung beruhend auf dem Indifferenzprinzip angenommen, beträgt die Wahrscheinlichkeit für ein Ereignis ohne weitere Informationen jeweils $p = 1/6$, wie in Abbildung 2.1 dargestellt.

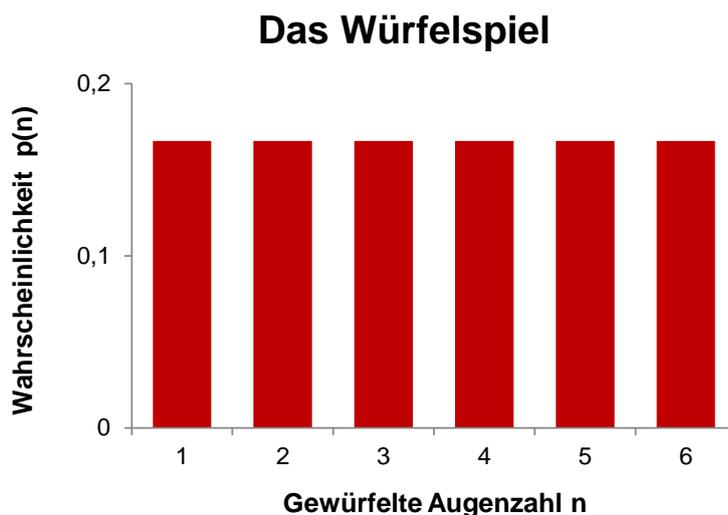


Abbildung 2.1: Die Wahrscheinlichkeitsdichte bei einem Spiel mit einem sechsseitigen Würfel

Für das Würfelspiel ist die Angabe der Wahrscheinlichkeit noch einfach. Doch nicht immer können diskrete, gleichverteilte und sich ausschließende Ereignismöglichkeiten angenommen werden und es müssen zusätzliche Informationen berücksichtigt werden. Bei komplexeren Problemstellungen liegt häufig ein Wahrscheinlichkeitsraum mit unendlich vielen Elementen vor. Durch diesen Übergang von einem endlichen zu einem überabzählbar unendlichen Wahrscheinlichkeitsraum muss der Begriff der Wahrscheinlichkeitsdichte eingeführt werden.

2.3 Die Wahrscheinlichkeitsdichte

Liegt bei einer Messung der zu betrachtende physikalische Effekt vor, ist der wahre Wert $\tilde{y} \neq 0$. Dabei gibt das durch Messungen erhaltene Messergebnis y nicht den wahren Wert \tilde{y} an, sondern nur seinen unsicheren Schätzwert. Die Unsicherheit $u(y)$ dieses Messwertes y wird durch eine Wahrscheinlichkeitsdichte (engl.: Probability density function, im Folgenden kurz PDF genannt)

$$f(\tilde{y}|y, \mathfrak{I}) \quad (2.3)$$

für einen wahren Wert \tilde{y} vollständig beschrieben. Die PDF gibt Auskunft über die Wahrscheinlichkeit p , dass \tilde{y} der wahre Wert ist, wenn das Messergebnis y gegeben ist und alle vorhandenen Informationen \mathfrak{I} berücksichtigt werden. Die PDF ist so definiert, dass

$$p(y^{\triangleleft} \leq \tilde{y} \leq y^{\triangleright}) = \int_{y^{\triangleleft}}^{y^{\triangleright}} f(\tilde{y}|y, \mathfrak{I}) d\tilde{y} = 1 - \gamma. \quad (2.4)$$

gilt. Die Wahrscheinlichkeit ist $p = 1 - \gamma$ dafür, dass der wahre Wert \tilde{y} in einem *Coverage Intervall* (auch Überdeckungsintervall oder Vertrauensbereich genannt) von y^{\triangleleft} bis y^{\triangleright} liegt, das durch Integration der PDF über diesen Bereich gegeben ist (s. Abbildung 2.2).

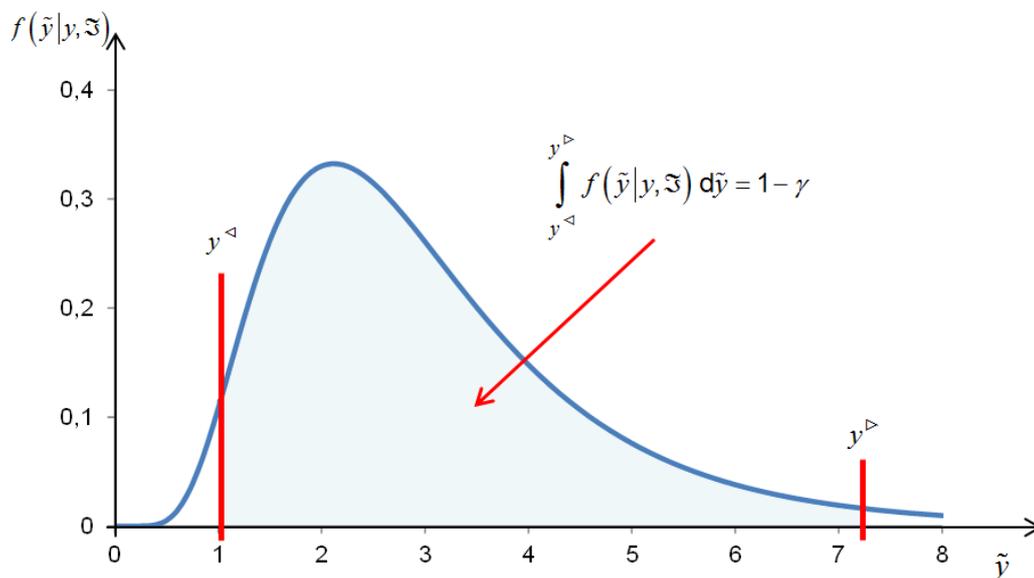


Abbildung 2.2: Das Coverage Intervall einer PDF

Eine PDF ist normiert:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\tilde{y}|y, \mathfrak{I}) d\tilde{y} = 1. \quad (2.5)$$

Das Integral über die gesamte PDF ist gleich eins und gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, dass der wahre Wert \tilde{y} irgendeinen Wert hat.

Der beste Schätzwert \hat{y} des wahren Wertes \tilde{y} ergibt sich als Erwartungswert der PDF:

$$\hat{y} = \mathbb{E}(f(\tilde{y}|y, \mathfrak{S})) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{y} \cdot f(\tilde{y}|y, \mathfrak{S}) d\tilde{y}. \quad (2.6)$$

Die Standardunsicherheit $u(\hat{y})$ zum wahren Wert \tilde{y} ist die Wurzel aus der Varianz $u^2(\hat{y})$ der PDF:

$$u^2(\hat{y}) = \text{Var}(f(\tilde{y}|y, \mathfrak{S})) = \int_{-\infty}^{+\infty} (\tilde{y} - \hat{y})^2 \cdot f(\tilde{y}|y, \mathfrak{S}) d\tilde{y}. \quad (2.7)$$

Die PDF enthält alle Informationen und quantifiziert die Unsicherheit $u(y)$ des Messergebnisses y . Um die PDF für den wahren Wert \tilde{y} und die Standardunsicherheit $u(y)$ zum Messwert y zu erhalten, gibt es verschiedene Ansätze aus der Statistik. Die frequentistische Statistik und die Bayes-Statistik werden dazu im nächsten Abschnitt vorgestellt.

2.4 Frequentistische Statistik und Bayes-Statistik

Wie in [Michel 2010] beschrieben, wird in der frequentistischen Statistik eine Wahrscheinlichkeit durch eine Häufigkeit definiert. Allerdings steht nicht jede Häufigkeitsverteilung für eine Wahrscheinlichkeit und nicht jede Wahrscheinlichkeit kann durch eine Häufigkeitsverteilung in wiederholten Messungen dargestellt werden.

Bei Auswertungen nach der frequentistischen Statistik wird unter der Annahme eines wahren Wertes \tilde{y} einer Messgröße Y die bedingte Verteilung von Messwerten betrachtet. Es ergibt sich die PDF $f(y|\tilde{y})$ für den Messwert y bei einem gegebenen wahren Wert \tilde{y} . Diese Vorgehensweise ist für wissenschaftliche Arbeiten ungenügend, da durch ein Experiment der Messwert y als Schätzwert zu der Messgröße Y ermittelt wird. Erst dadurch ist es möglich, eine Aussage über den wahren Wert \tilde{y} zu treffen, da dieser grundsätzlich unbekannt ist.

Dagegen werden in der Bayes-Statistik Aussagen über die PDF $f(\tilde{y}|y)$ für den wahren Wert \tilde{y} bei einem gegebenen Messwert y gemacht. Es wird an den Wahrscheinlichkeitsbegriff intuitiv herangegangen, wodurch die Bayes-Statistik der wissenschaftlichen Denkweise näher steht als die frequentistische Statistik: Ein Erkenntnisgewinn kommt durch Schlussfolgerungen und Entscheidungen zustande, bei denen bereits bekannte Hypothesen neuen wichtigen Informationen gegenübergestellt

werden. So ist eine Aussage über die Wahrscheinlichkeit bei einem Würfelspiel intuitiv möglich, ohne vorher einmal mit dem Würfel gewürfelt zu haben.

In der Statistik wird eine solche Schlussweise „Bayes‘ches Schließen“ genannt. Dabei werden, ausgehend von bekannten Informationen, die rein deduktiv sein können, neue Messungen durchgeführt, die zusammen mit den alten Informationen ein neues Ergebnis liefern. In der Bayes-Statistik ist eine Wahrscheinlichkeit somit ein *Maß für den Grad des Vertrauens*, das eine Person in eine unsichere Aussage hat.

Die Bayes-Statistik geht auf den englischen Mathematiker und Pfarrer Thomas Bayes (ca. 1701-1761) zurück. Zwei Jahre nach seinem Tod wurde sein „Essay Towards Solving a Problem in the Doctrine of Chances“ [Bayes 1763] veröffentlicht. In diesem Essay wird die Bayes-Schätzung (engl.: Bayesian estimation) beschrieben, die es auf der Grundlage einer früheren Beurteilung einer Wahrscheinlichkeit für die Gültigkeit einer Aussage und neuer relevanter Informationen ermöglicht, jene ursprüngliche Wahrscheinlichkeit neu zu berechnen. Sie ergibt sich über die Gleichung

$$f(\tilde{y}|y, \mathfrak{S}) = f(\tilde{y}|\mathfrak{S}) \cdot f(\tilde{y}|y). \quad (2.8)$$

Dabei ist $f(\tilde{y}|y, \mathfrak{S})$ wie in Gleichung (2.3) die PDF für die Wahrscheinlichkeit, dass der wahre Wert genau \tilde{y} ist, wenn ein Messwert y und alle vorhandenen Informationen \mathfrak{S} gegeben sind. Sie wird Posterior genannt und kann als Produkt des Modellpriors $f(\tilde{y}|\mathfrak{S})$ und des Datenpriors $f(\tilde{y}|y)$ berechnet werden. Der Modellprior $f(\tilde{y}|\mathfrak{S})$ ist dabei die PDF für die vorher berechnete Wahrscheinlichkeit auf der Grundlage früherer Informationen, der Datenprior $f(\tilde{y}|y)$ die PDF für die Wahrscheinlichkeit für den wahren Wert \tilde{y} auf der Grundlage neuer relevanter Informationen. Die Faktorisierung von $f(\tilde{y}|y, \mathfrak{S})$ ist möglich, da das aktuelle Messergebnis y von den bereits vor der Messung vorhandenen Informationen \mathfrak{S} unabhängig ist.

Der Modellprior $f(\tilde{y}|\mathfrak{S})$ lässt sich bei Kernstrahlungsmessungen durch eine Stufenfunktion angeben, da bereits vor jeder Messung die Information gegeben ist, dass die Messgröße nichtnegativ ist:

$$f(\tilde{y}|\mathfrak{S}) = \begin{cases} \text{const, falls } \tilde{y} \geq 0 \\ 0, \text{ falls } \tilde{y} < 0. \end{cases} \quad (2.9)$$

Die neuen relevanten Informationen, die durch eine erneute Messung ermittelt werden, liefern den Datenprior $f(\tilde{y}|y)$. Für diese PDF gelten daher für Erwartungswert und Varianz:

$$\begin{aligned} y &= \text{E}(f(\tilde{y}|y)), \\ u^2(y) &= \text{Var}(f(\tilde{y}|y)). \end{aligned} \quad (2.10)$$

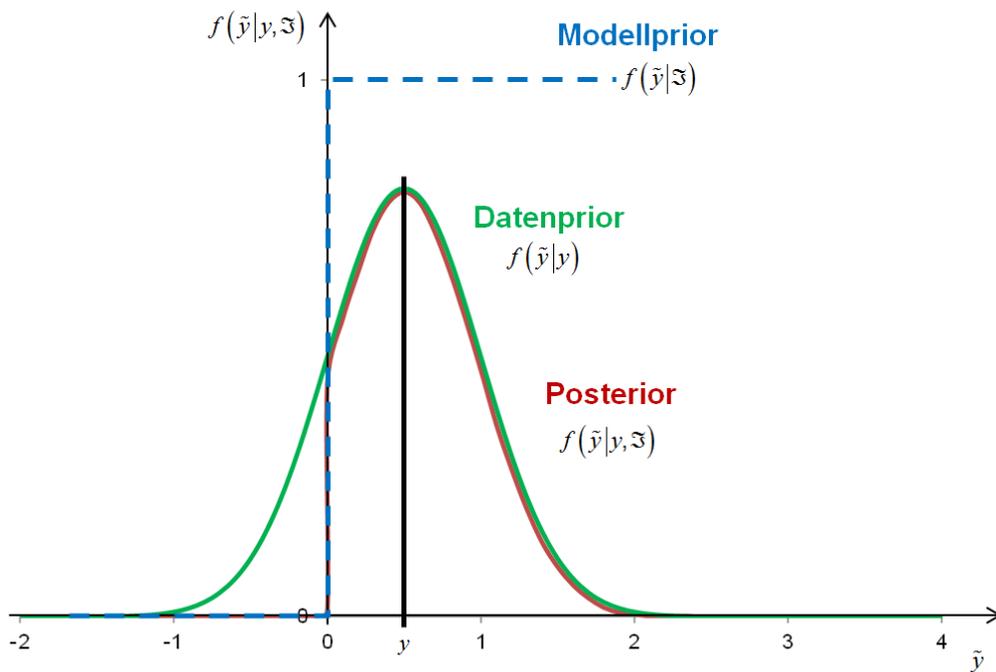


Abbildung 2.3: Aus dem Modellprior und dem Datenprior ergibt sich der Posterior

Wie Abbildung 2.3 zeigt, ist der Posterior $f(\tilde{y}|y, \mathfrak{Z})$ gleich der PDF für den wahren Wert \tilde{y} bei den gegebenen Vorinformationen \mathfrak{Z} multipliziert mit der PDF für den wahren Wert \tilde{y} bei dem gegebenen Messwert y . Die beiden einzelnen PDFs hängen von der jeweils verfügbaren Information ab. Die gesuchte PDF auf der Grundlage der Bayes-Statistik mit dem Prinzip der maximalen Informationsentropie ermitteln, das im nächsten Abschnitt erläutert wird. Als weiterführende Literatur zur Bayes-Statistik sei auf [Berger 1985], [Bernardo 2003] und [Gregory 2005] verwiesen.

2.5 Das Prinzip der maximalen Informationsentropie und das Bayes-Theorem

Auf der Grundlage des Bayes'schen Wahrscheinlichkeitsbegriffs, ausschließlich aus den verfügbaren Informationen eine PDF zu erhalten, hat E. T. Jaynes 1982, wie in [Jaynes 1989] und [Jaynes 1995] nachzulesen, das Prinzip der maximalen Informationsentropie entwickelt:

$$S = - \int_{-\infty}^{+\infty} f(\tilde{y}|y) \cdot \ln f(\tilde{y}|y) d\tilde{y} = \max . \quad (2.11)$$

Die Informationsentropie S ist das Integral über die gesuchte PDF $f(\tilde{y}|y)$, multipliziert mit dem Logarithmus naturalis dieser Funktion. Die Informationsentropie S ist maximal, wenn die PDF ausschließlich die vorhandene Information enthält.

Unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen, dass das Messergebnis y gleich dem Erwartungswert $E(f(\tilde{y}|y))$ und das Quadrat der Unsicherheit $u(y)$ gleich der Varianz $\text{Var}(f(\tilde{y}|y))$ ist,

$$\begin{aligned} I. \quad & y = E(f(\tilde{y}|y)), \\ II. \quad & u^2(y) = \text{Var}(f(\tilde{y}|y)), \end{aligned} \tag{2.12}$$

kann eine gesuchte PDF mit Hilfe des Prinzips der maximalen Informationsentropie berechnet werden. Da jedes Modell der Auswertung unterschiedlich aussieht, sollten die für Nebenbedingungen benötigten Daten für jede Messung vorhanden und so minimalistisch wie möglich sein. Deshalb wird das primäre vollständige Messergebnis verwendet. Liegen keine weiteren Erkenntnisse vor, ist der Messwert y gleichzeitig der beste Schätzwert und der Erwartungswert des Datenpriors. Das Quadrat der Unsicherheit $u(y)$ ist die Varianz $u^2(y)$ des gesuchten Datenpriors.

Nach [Weise, Wöger 1993] und [Weise, Wöger 1999] lässt sich mit den Nebenbedingungen (2.12) das Prinzip der maximalen Informationsentropie aus Gleichung (2.11) mit der Methode der Lagrange-Multiplikatoren lösen:

$$f(\tilde{y}|y, \mathfrak{S}) = C' \cdot f(\tilde{y}|\mathfrak{S}) \cdot \exp\left(\frac{-(\tilde{y} - y)^2}{2u^2(y)}\right). \tag{2.13}$$

Die gesuchte PDF ist eine Normalverteilung, in der C' ein Normierungsparameter ist, der Messwert y und die Standardunsicherheit $u(y)$ fest sind und der wahre Wert \tilde{y} den laufenden Parameter darstellt. Sie ist die exakte PDF für den wahren Wert \tilde{y} und ist keine Näherung oder eine PDF von wiederholten Messungen.

Mit dem Bayes-Theorem für bedingte Wahrscheinlichkeiten

$$P(A|B)P(B) = P(B|A)P(A) \tag{2.14}$$

ergibt sich für die PDFs

$$f(\tilde{y}|y, \mathfrak{S})f(y|\mathfrak{S}) = f(y|\tilde{y}, \mathfrak{S})f(\tilde{y}|\mathfrak{S}). \tag{2.15}$$

Mit Gleichung (2.13) ergibt sich unter Berücksichtigung der Tatsache, dass $f(y|\mathfrak{S})$ konstant ist und $f(y|\tilde{y}, \mathfrak{S}) = f(y|\tilde{y})$ gilt, die PDF

$$f(y|\tilde{y}, \mathfrak{S}) = C \cdot \exp\left(\frac{-(\tilde{y} - y)^2}{2u^2(y)}\right). \tag{2.16}$$

Die PDF für die Wahrscheinlichkeit, einen Messwert y zu erhalten, wenn ein wahrer Wert \tilde{y} der Messgröße Y gegeben ist, ist nach [DIN 2011] durch eine Normalverteilung gegeben, bei der der

wahre Wert \tilde{y} ein fester Parameter und der Messwert y variabel ist. Die Standardunsicherheit $u(y)$ für den Messwert y ist dann gleich der Standardunsicherheit $\tilde{u}(\tilde{y})$ als Funktion des wahren Wertes \tilde{y} der Messgröße Y :

$$u(y) \equiv \tilde{u}(\tilde{y}). \quad (2.17)$$

Auf den in den letzten Abschnitten erläuterten Grundlagen basiert die heutige Normung von Messunsicherheiten. Diese wird im Folgenden dargestellt.

2.6 Normung von Messunsicherheiten: DIN 1319 und GUM

Heute sind die Begriffe Messunsicherheit, Standardmessunsicherheit, Standardunsicherheit oder Unsicherheit nach [DIN 1996] und [DIN 1999] synonym zu gebrauchen.² Doch wie in diesem Abschnitt dargestellt wird, hat die Normung von Messunsicherheiten eine lange Geschichte und es brauchte viele Jahre, bis eine einheitliche Definition des Begriffs verfasst wurde.

2.6.1 Die Entwicklung in Deutschland

Im Juli 1942 wurde in Deutschland „DIN 1319 – Grundlagen der Messtechnik“ erstmals veröffentlicht. Es folgten zwei Überarbeitungen und schließlich wurde die Norm in vier Teile aufgeteilt.

1968 wurde DIN 1319 Teil 3 veröffentlicht. Dieser Teil behandelt die Ermittlung eines Wertes einer Messgröße und der Standardunsicherheit durch Auswertung von Messungen. Nach mehreren Überarbeitungen erschien 1996 die noch heute gültige DIN 1319 Teil 3 unter dem Namen „Auswertung von Messungen einer einzelnen Messgröße, Messunsicherheit“ [DIN 1996].

DIN 1319 Teil 4 wurde 1985 als Erweiterung für allgemeine Fälle von DIN 1319-3 herausgegeben. 1999 erschien der heutige Teil 4 unter dem Namen „Auswertung von Messungen; Meßunsicherheit“ [DIN 1999].

² Nach [DIN 1996] wird in manchen Fällen „Standardmessunsicherheit“ oder kurz „Standardunsicherheit“ benutzt, um zu betonen, dass eine Standardabweichung die Messunsicherheit darstellt. In dieser Arbeit wird ab Kapitel 3 nur noch der Begriff „Standardunsicherheit“ verwendet.

2.6.2 Die internationale Entwicklung

Wie in [JCGM 2008a] beschrieben wird, erkannte 1977 das Comité International des Poids et Mesures (CIPM) das Problem, dass es international keinen übereinstimmenden Begriff der Standardunsicherheiten bei Messungen gab. Es beauftragte das Bureau International des Poids et Mesures (BIPM), zusammen mit den nationalen Standardisierungsstätten einen Vorschlag für eine Vereinheitlichung des Begriffs zu verfassen. Dieses Vorhaben stellte sich als schwierig heraus. Eine Einigung auf eine zu verwendende Methode war nicht möglich. Erst 1980 veröffentlichte die Working Group on the Statement of Uncertainties, die aus Experten aus elf nationalen Standardisierungsinstitutionen bestand, die „Recommendation INC-1 – Expression of Experimental Uncertainties“ [Kaarls 1981]. Das CIPM ließ sie 1981 zu und bestätigte sie erneut 1986.

Darauf wendete sich das CIPM an die International Organisation for Standardization (ISO), damit sie eine detaillierte Anleitung auf der Grundlage der Recommendation INC-1 verfasse. ISO schien für diese Aufgabe geeignet zu sein, da sie die umfangreichen Bedürfnisse aus der Industrie und des Handels besser überschauen konnte. Zusammen mit sechs anderen Organisationen, unter anderem dem CIPM selbst, wurde ein Leitdokument basierend auf dem Vorschlag der BIPM Working Group entwickelt, das Regeln über die Bezeichnung von Messunsicherheiten für einen Gebrauch bei Standardisierungen, Kalibrierungen, Laborzulassungen und metrologischem Service liefern sollte. Der Zweck des Leitfadens ist es, darüber zu informieren, wie Aussagen über Unsicherheiten erhalten werden, und eine Basis für einen internationalen Vergleich von Messergebnissen zu schaffen.

1993 wurde der „ISO Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement“ (GUM) veröffentlicht. 1995 erschien eine korrigierte Wiederauflage, die international zu einer verbindlichen Grundlage für die Bestimmung von Messunsicherheiten wurde. Der GUM war zu diesem Zeitpunkt nicht frei von Widersprüchen, da er bei den statistischen Grundlagen gleichermaßen Ansätze aus der frequentistischen Statistik und der Bayes-Statistik verwendete.

Erst 2008 kam ein überarbeiteter Neudruck des GUM [JCGM 2008a] heraus, dessen Grundlagen einheitlich auf der Bayes-Statistik beruhen. Dazu erschien das GUM Supplement 1 [JCGM 2008b], das erstmals die Behandlung von nichtlinearen Modellen mit Monte-Carlo-Methoden ermöglichte.

Damit eine Arbeit auf der Grundlage des GUM allgemein möglich ist, kann er, wie das „International Vocabulary of Metrology“ (VIM) [JCGM 2008c], auf der Internetseite des BIPM frei heruntergeladen werden.

Auf Grundlage des GUM haben weitere Normungsinstitutionen ihre Leitfäden bearbeitet. So basieren heute von der EURACHEM Working Group on Uncertainty in Chemical Measurement „Quantification Uncertainty in Analytical Measurement“ [Ellison, et al 2000] sowie das Tecdoc 1401 „Quantifying

uncertainty in nuclear analytical measurements“ [IAEA 2004] der IAEA auf dem GUM. Auch die Berechnung der charakteristischen Grenzen nach DIN ISO 11929 ist erst nach einer Ermittlung der Standardunsicherheiten nach GUM oder DIN 1319 möglich. Deshalb wird im Folgenden die Berechnung der Standardunsicherheiten für Messungen ionisierender Strahlung nach GUM [JCGM 2008a] zusammenfassend dargestellt.

2.7 Ermittlung von Standardunsicherheiten nach GUM

Bei der praktischen Anwendung unterscheidet der GUM zwei Arten, Standardunsicherheiten zu ermitteln. Aus diesen ergeben sich Typ A und Typ B Unsicherheiten.

2.7.1 Typ A Unsicherheit

Typ A Unsicherheiten werden als Standardunsicherheiten durch zählende Messungen oder durch mehrfach wiederholte Messungen ermittelt.

Bei einer zählenden Kernstrahlungsmessung i wird die Anzahl von Ereignissen n_i oder die Zählrate r_i einmal gemessen. Unter der Annahme, dass die Ereignisse voneinander unabhängig sind und dass daher ein Poissonprozess vorliegt, ergibt sich die Standardunsicherheit $u(n_i)$ für die Anzahl der Ereignisse n_i , die während einer Messzeit t_i gemessen wurden, zu

$$u(n_i) = \sqrt{n_i} \quad (2.18)$$

und die Standardunsicherheit $u(r_i)$ für die Zählrate $r_i = \frac{n_i}{t_i}$ zu

$$u(r_i) = \sqrt{\frac{n_i}{t_i^2}}. \quad (2.19)$$

Es lässt sich erkennen, dass eine Anzahl von $n_i = 0$ Ereignissen problematisch ist. Beträgt ein Messergebnis $n_i = 0$, ist eine Standardunsicherheit von $u(n_i) = 0$ nicht korrekt, da sich nicht mit Sicherheit sagen lässt, dass bei einer Wiederholung der Messung erneut kein Ereignis registriert wird. Auch eine Division durch n_i ist nicht möglich. In diesem Fall empfiehlt es sich nach [Weise, Wöger 1999], alle n_i durch $n_i + 1$ zu ersetzen.

Bei mehrfach wiederholten Messungen können die Eingangsgrößen X_k nach [Weise, Wöger 1999] bei sehr genau beibehaltenen Versuchsbedingungen in unabhängigen Versuchen m_k Mal direkt

gemessen werden. Als Schätzwerte x_k für die Messgrößen werden die Mittelwerte \bar{x}_k der Messwerte x_{kh} ($h = 1, \dots, m_k, m_k > 1$) verwendet:

$$x_k = \bar{x}_k = \frac{1}{m_k} \sum_{h=1}^{m_k} x_{kh} . \quad (2.20)$$

Die Standardunsicherheiten $u(x_k)$ ergeben sich über die Varianzen $u^2(x_k)$ der Mittelwerte \bar{x}_k :

$$u^2(x_k) = \frac{1}{m_k(m_k - 1)} \sum_{h=1}^{m_k} (x_{kh} - \bar{x}_k)^2 . \quad (2.21)$$

Werden in unabhängigen Versuchen manche Eingangsgrößen X_k gemeinsam m Mal gemessen, müssen gemeinsame Komponenten der Standardunsicherheit als Korrelationskoeffizienten oder als Kovarianzen der Mittelwerte berechnet werden (vgl. Kapitel 2.8.2).

2.7.2 Typ B Unsicherheit

Typ B Unsicherheiten basieren auf allen verfügbaren Informationen aus verschiedenen Quellen wie „früher gemessene Daten, Erfahrungen oder allgemeines Wissen über das Verhalten und die Eigenschaften der relevanten Materialien und Instrumente, Spezifikationen des Herstellers, Daten aus Kalibrierungs- oder anderen Zertifikaten sowie Unsicherheiten, die in Handbüchern Referenzdaten zugeordnet sind“ (aus [JCGM 2008a], S.11). Bei der Ermittlung der Standardunsicherheit eines Messergebnisses dominieren Typ B Unsicherheiten häufig.

Typ B Unsicherheiten können nur auf Grundlage der Bayes-Statistik berücksichtigt werden. In der frequentistischen Statistik ist dies unmöglich. Dort können vorher bekannte Informationen nicht verwendet werden, da für eine Aussage erst eine Messung durchgeführt werden muss.

2.8 Standardunsicherheiten nach GUM

2.8.1 Unkorrelierte Eingangsgrößen

Für unkorrelierte Eingangsgrößen X_i wird die Standardunsicherheit $u(y)$ für die Messwerte y nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet:

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial G}{\partial X_i} \right)^2 u^2(x_i) = \sum_{i=1}^m (c_i u(x_i))^2 = \sum_{i=1}^m u_i^2(y) . \quad (2.22)$$

G ist dabei die Funktion aus Gleichung (2.1). Die partiellen Ableitungen

$$c_i = \frac{\partial G}{\partial X_i} \quad (2.23)$$

werden Sensitivitätskoeffizienten genannt. Zusammen mit den Standardunsicherheiten $u(x_i)$, die entweder als Typ A oder Typ B Unsicherheiten ermittelt worden sind, ergeben sie den Beitrag der Eingangsgröße X_i zur Standardunsicherheit $u(y)$.

Lassen sich die Sensitivitätskoeffizienten nicht explizit berechnen, ist eine hinreichend genaue numerische Näherung des Differential des Schätzwertes x_i durch die Differenzenquotienten mit der Standardunsicherheit $u(x_i)$ möglich:

$$\frac{\partial G}{\partial x_i} \approx \frac{1}{u(x_i)} \left(G_k \left(x_1, \dots, x_i + \frac{u(x_i)}{2}, \dots, x_m \right) - G_k \left(x_1, \dots, x_i - \frac{u(x_i)}{2}, \dots, x_m \right) \right). \quad (2.24)$$

Die Berechnung der Standardunsicherheiten $u(y)$ lässt sich bei einem einfachen Modell der Auswertung G mit unkorrelierten Eingangsgrößen X_i vereinfachen, sodass eine Berechnung der Sensitivitätskoeffizienten nicht immer nötig ist. Setzt sich der Messwert y z.B. durch eine Addition der Eingangswerte x_i zusammen,

$$y = \sum_{i=1}^n \pm x_i, \quad (2.25)$$

berechnet sich die Standardunsicherheit $u(y)$ über

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^n u^2(x_i). \quad (2.26)$$

Wird ein Messwert y über einfache Multiplikation und Division der unkorrelierten Eingangswerte x_i und z_j berechnet,

$$y = \frac{\prod_{i=1}^n x_i}{\prod_{j=1}^m z_j}, \quad (2.27)$$

kann die relative Standardunsicherheit

$$u_{\text{rel}}(y) = \frac{u(y)}{y} \quad (2.28)$$

berechnet werden über

$$u_{\text{rel}}^2(y) = \sum_{i=1}^n u_{\text{rel}}^2(x_i) + \sum_{j=1}^m u_{\text{rel}}^2(z_j). \quad (2.29)$$

2.8.2 Korrelierte Eingangsgrößen

Bei korrelierten Eingangsgrößen X_i verkompliziert sich die Berechnung der Standardunsicherheit $u(y)$. Sie ergibt sich über

$$\begin{aligned} u^2(y) &= \sum_{i,j=1}^m \frac{\partial G}{\partial X_i} \frac{\partial G}{\partial X_j} u(x_i, x_j) \\ &= \sum_{i=1}^m c_i^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m c_i c_j u(x_i) u(x_j) r(x_i, x_j). \end{aligned} \quad (2.30)$$

Dabei sind $c_i = \partial G / \partial X_i$ und $c_j = \partial G / \partial X_j$ Sensitivitätskoeffizienten und

$$u(x_i, x_j) = s(\bar{x}_i, \bar{x}_j) = \frac{1}{n(n-1)} \sum_{k=1}^n (x_{i,k} - \bar{x}_i) \cdot (x_{j,k} - \bar{x}_j) \quad (2.31)$$

gemeinsame Komponenten der Standardunsicherheit als Kovarianzen. \bar{x}_i und \bar{x}_j sind die arithmetischen Mittelwerte der n Mal gemessenen x_i bzw. x_j . Mit dem Korrelationskoeffizienten

$$r(x_i, x_j) = \frac{u(x_i, x_j)}{u(x_i) u(x_j)} \quad (2.32)$$

kann gleichzeitig der Grad der Korrelation zwischen x_i und x_j geschätzt werden. Die Standardunsicherheit $u(y)$ besteht damit aus der Standardunsicherheit für den Fall unkorrelierter Daten und weiteren Zusatztermen, die wiederum die Sensitivitätskoeffizienten c_i und c_j sowie die Standardunsicherheiten $u(x_i)$ und $u(x_j)$ enthalten. Zu beachten ist, dass die Sensitivitätskoeffizienten c_i und c_j sowohl positiv als auch negativ sein können. Die Berücksichtigung der Korrelationen kann dadurch die Standardunsicherheit sowohl erhöhen als auch verringern.

2.8.3 Lineares und nichtlineares Modell

Die bisher vorgestellten Methoden zur Bestimmung der Standardunsicherheit des Messwerts sind nur dann anwendbar, „wenn sich das Modell bei Veränderung der Schätzwerte x_i für die Eingangsgrößen im Rahmen der Standardunsicherheiten $u(x_i)$ genügend linear verhält“ (aus [Weise, Wöger 1999], S. 127). Ist dies nicht der Fall, wird eine Auswertung komplizierter. Bei einfachen Modellen basiert die Ermittlung der Standardunsicherheit $u(y)$ auf der Berechnung einer Taylor-Reihe, die nach dem ersten Glied abgebrochen wird, für $Y = G(X_1, \dots, X_m)$ an der Stelle des Erwartungswertes $x_0 = x$. Reicht die Näherung erster Ordnung der Taylor-Reihe nicht aus, ist die Verteilung jeder Eingangs-

größe X_i symmetrisch um den Mittelwert und sind die Eingangsgrößen X_i unabhängig und nicht korreliert, kann die Standardunsicherheit nach [JCGM 2008a] und [Weise, Wöger 1999] über

$$u(y)^2 = \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial G}{\partial X_i} \right)^2 u^2(x_i) + 2 \cdot \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \left(\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial X_i \partial X_j} \right)^2 + \left(\frac{\partial G}{\partial X_i} \frac{\partial^3 G}{\partial X_i \partial X_j^2} \right) \right) \cdot u^2(x_i) u^2(x_j) \quad (2.33)$$

berechnet werden.

2.8.4 GUM und GUM Supplement 1

Der GUM-Ansatz ist minimalistisch und geht nur von linearisierbaren Modellen der Auswertung aus, benutzt eine Taylorreihenentwicklung erster Ordnung und als Information lediglich den Messwert y und die Standardunsicherheit $u(y)$. Daraus ergeben sich die aus Abschnitt 2.5 bekannten Nebenbedingungen

$$\begin{aligned} I. \quad & y = \mathbf{E}(f(\tilde{y}|y)) \\ II. \quad & u^2(y) = \text{Var}(f(\tilde{y}|y)) \end{aligned}$$

und eine Normalverteilung für die PDF.

Wenn die Anforderungen an die PDF darüber hinausgehen, bietet GUM Supplement 1 [JCGM 2008b] weitere Lösungsmöglichkeiten an. Auf der Grundlage der Bayes-Statistik nutzt es das Prinzip der maximalen Informationsentropie. So können in Abhängigkeit von den verfügbaren Informationen verschiedenste PDFs mit Monte-Carlo-Methoden behandelt werden. Die Normalverteilung aus dem GUM ist ein Spezialfall der Lösungen des GUM Supplement 1.

Mit der Berechnung der Standardunsicherheit $u(y)$ nach GUM, GUM Supplement 1 oder DIN 1319 Teil 3 und Teil 4 ergeben die sich vollständige Messergebnisse y , wie sie für eine Ermittlung der charakteristischen Grenzen nach DIN ISO 11929 benötigt werden.

3 Charakteristische Grenzen nach DIN ISO 11929

3.1 Entstehungsgeschichte und theoretischer Hintergrund

Die Standardunsicherheit reicht bei Messungen ionisierender Strahlung nicht aus, um das Nachweisverfahren beurteilen zu können. Mit dem Ziel der Erarbeitung nationaler und internationaler Normen zur statistischen Beurteilung von Kernstrahlungsmessungen wurde 1981 der Arbeitskreis AK SIGMA des Fachverbands für Strahlenschutz e.V. gegründet, wie in [Michel 2009] beschrieben. Er war gleichzeitig der DIN Normenausschuss DIN/NMP 722 „Radioaktivitätsmessung in der Umwelt und Nachweisgrenzen“. Bei der Entwicklung von ISO 11929 und weiteren Normen arbeitete DIN/NMP 722 als Spiegelgremium für die internationale Normung in ISO/TC 85/SC 2/WG 17 „Radioactivity measurements“ mit. Trotz der Einstellung der Förderung des DIN/NMP 722 im Jahr 2002 führte der AK SIGMA die Arbeiten in Zusammenarbeit mit ISO/TC 85/SC 2/WG 17 fort. Seit 2006 ist der AK SIGMA als gemeinsamer Arbeitskreis GAK 967.2.1 „Nachweis- und Erkennungsgrenzen bei Kernstrahlungsmessungen“ des Fachverbands für Strahlenschutz e.V. (FS) und der Deutschen Kommission Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik im DIN und VDE (DKE) tätig. Dort arbeitet er an der deutschen Normung und als offizielles deutsches Spiegelgremium an der internationalen Normung.

Der AK SIGMA erarbeitete die mehrteilige Normreihe DIN 25482 „Nachweisgrenzen und Erkennungsgrenzen bei Kernstrahlungsmessungen“, deren erster Teil „Zählende Messung ohne Berücksichtigung des Probenbehandlungseinflusses“ [DIN 1989] 1989 erschien. Teil 1 und die später erschienenen Teile 2 bis 7 sowie die ersten drei Teile von ISO 11929 beruhten auf der frequentistischen Statistik und wurden auf der Grundlage von [Campbell, Francis 1946], [Nicholson 1963], [Altschuler, Paster-nack 1963] und [Currie 1968] erarbeitet. Die Erkennungs- und Nachweisgrenzen wurden darin mit Hilfe von Hypothesentests ermittelt. Dabei wurden lediglich die Standardunsicherheiten der Ereigniszahlen bzw. Zählraten berücksichtigt. Andere Einflüsse, wie z.B. die der Probenbehandlung, Wägung, Anreicherung oder einer instabilen Messanordnung blieben unbeachtet. Sollten Aktivitäten oder Aktivitätskonzentrationen ermittelt werden, wurde „vorausgesetzt, dass die Faktoren zur Umrechnung von Impulsraten in Aktivitäten bzw. Aktivitätskonzentrationen so genau bestimmt worden sind, dass der Einfluss ihrer Messunsicherheit vernachlässigt werden kann“ (aus [DIN 1989], S.1).

Während der langjährigen Arbeit an einer Norm für charakteristische Grenzen wurden die Entwicklungen in der Metrologie stets berücksichtigt. So entstanden die neueren Teile von DIN 25482 und ISO 11929 auf der Grundlage der Bayes-Statistik, basierend auf [Weise 1997], [Weise 2004], [Weise, Michel 1995], [Weise, Wöger 1992], [Weise, Wöger 1993], [Weise, Wöger 1999], [Weise et al. 2004], [Weise et al. 2005], [Weise et al. 2006], [Weise et al. 2009] und [Michel 2000]. Die Beantwortung der folgenden drei Fragen des Strahlenschutzes waren damit auf Basis der Entscheidungstheorie möglich:

- Leistet die Probe einen Beitrag zu den gemessenen Kernstrahlungsereignissen?
- Wie groß ist der kleinste Beitrag der Probe, der mit dem angewendeten Messverfahren noch zuverlässig nachgewiesen werden kann?
- Welcher Wertebereich enthält den wahren Wert der Messgröße mit großer Sicherheit, falls ein Probenbeitrag erkannt worden ist?

Die Bayes-Statistik ermöglicht es dabei ohne Hypothesentests durch die Festlegung sogenannter Verlustfunktionen, „Gewinn“ und „Verlust“ bei richtigen und falschen Entscheidungen gegeneinander abzuwägen. In der Metrologie wird davon ausgegangen, dass eine Verlustfunktion symmetrisch um den Wert eines Entscheidungskriteriums liegt, sollten Gewinn und Verlust nicht eingeschränkt quantifiziert worden sein. Deshalb liegt dem Ansatz von DIN ISO 11929 die einfachste Funktion für eine Verlustfunktion zu Grunde: eine quadratische Funktion. Damit wird das Entscheidungskriterium zur Beantwortung der ersten Frage für das Vorliegen eines betrachteten physikalischen Effekts festgelegt: Bei der Erkennungsgrenze ist die Wahrscheinlichkeit, sich fälschlicherweise für den physikalischen Effekt zu entscheiden, gleich einer vorgewählten Wahrscheinlichkeit α . Mit der Erkennungsgrenze als erstem Entscheidungskriterium wird die Nachweisgrenze zur Beantwortung der zweiten Frage so festgelegt, dass eine falsche Entscheidung, wenn der wahre Wert \tilde{y} gleich der Nachweisgrenze ist, nur mit der vorgewählten Wahrscheinlichkeit β getroffen wird. Für die Beantwortung der dritten Frage werden die Vertrauensgrenzen festgelegt, die einen Bereich begrenzen, in dem der wahre Wert \tilde{y} mit einer Wahrscheinlichkeit von $1-\gamma$ liegt.

Diese so definierten charakteristischen Grenzen entsprechen dem aktuellen Stand der Wissenschaft. Für eine einheitliche Behandlung der charakteristischen Grenzen auf diesem Stand in allen Normteilen wurde vom AK SIGMA ein Normvorschlag veröffentlicht. 2005 wurde entschieden, in der anstehenden Revision von ISO 11929 dem Normvorschlag des AK SIGMA zu folgen und die verschiedenen Normteile zu vereinigen. In Deutschland wurde die revidierte ISO 11929 daraufhin unverändert als DIN ISO 11929 übernommen. DIN 25482 wurde mit allen Teilen zurückgezogen. Im Januar 2011 erschien die offiziell gültige Version von DIN ISO 11929.

3.2 Vergleich der charakteristischen Grenzen mit und ohne Berücksichtigung von Typ B Unsicherheiten

Im Gegensatz zu der Berechnung der charakteristischen Grenzen auf der Grundlage der alten Teile von DIN 25482 ist es mit DIN ISO 11929 auf der Grundlage der Bayes-Statistik möglich, alle Quellen der Unsicherheit zu berücksichtigen, wie in Abschnitt 2.7 beschrieben wurde. Durch die Berücksichtigung von Typ B Unsicherheiten ergeben sich dadurch im Vergleich zu einer Rechnung ohne Typ B Unsicherheiten – wie es in DIN 25482 üblich war – signifikant andere Werte. Dieses ist in Tabelle 3.1

am Beispiel eines Wischtests dargestellt. Das Modell der Auswertung und weitere Daten zum Wischttest finden sich in Anhang A.

Durch die Berücksichtigung von Typ B Unsicherheiten ist die Nachweisgrenze fast drei Mal so hoch, wie sie ohne deren Berücksichtigung wäre. Der beste Schätzwert \hat{y} weicht von dem Messergebnis y ab und die relative Standardunsicherheit des Messergebnisses $u_{\text{rel}}(y)$ beträgt statt etwa 10% knapp 50%. Dadurch vergrößert sich der Bereich zwischen den Vertrauensgrenzen stark. Dieser Vergleich zeigt, dass Typ B Unsicherheiten bei der Berechnung der charakteristischen Grenzen nicht vernachlässigt werden dürfen. Weitere Grundlagen zu den charakteristischen Grenzen sowie ihre Berechnung werden im nächsten Abschnitt dargestellt.

Tabelle 3.1: Vergleich der charakteristischen Grenzen berechnet mit und ohne Typ B Unsicherheiten

		Ohne Typ B Unsicherheiten			Mit Typ B Unsicherheiten		
Größe	Symbol	x_i [Bq cm ⁻²]	$u(x_i)$ [Bq cm ⁻²]	$u_{\text{rel}}(x_i)$ [1]	x_i [Bq cm ⁻²]	$u(x_i)$ [Bq cm ⁻²]	$u_{\text{rel}}(x_i)$ [1]
Messergebnis	y	0,132	0,0137	0,103	0,132	0,0654	0,495
Erkennungsgrenze	y^*	0,0203			0,0203		
Nachweisgrenze	$y^\#$	0,0413			0,113		
Untere Vertrauensgrenze	y^{\triangleleft}	0,106			0,0040		
Obere Vertrauensgrenze	y^{\triangleright}	0,159			0,261		
Bester Schätzwert	\hat{y}	0,132	0,0137	0,103	0,136	0,0618	0,456

3.3 Das Verfahren zur Berechnung der charakteristischen Grenzen nach DIN ISO 11929

In diesem Abschnitt wird das allgemeine Vorgehen zur Ermittlung der charakteristischen Grenzen nach DIN ISO 11929 [DIN 2011] dargestellt. Dazu werden in den Abschnitten 3.3.1 bis 3.3.4 die zu treffenden Vorbereitungen erklärt, bevor in den Abschnitten 3.3.5 bis 3.3.7 die charakteristischen Grenzen durch eine theoretische Herleitung ausführlich beschrieben und zusätzlich die Grundlagen für ihre praktische Berechnung erläutert werden. Abschließend erfolgt die Beschreibung des besten Schätzwertes in Abschnitt 3.3.8 und die Protokollierung der Ergebnisse in einem Prüfbericht in Abschnitt 3.3.9.

3.3.1 Aufstellung des Modells

Bei der Aufstellung des Modells wird eine nichtnegative Messgröße Y als eine Funktion G von Eingangsgrößen X_i festgelegt:

$$Y = G(X_1, \dots, X_m). \quad (2.34)$$

Bei Kernstrahlungsmessungen ist ein häufig benutztes allgemeines Modell der Auswertung

$$Y = G(X_1, \dots, X_m) = (X_1 - X_2 X_3 - X_4) \cdot \frac{X_6 X_8 \dots}{X_5 X_7 \dots} = (X_1 - X_2 X_3 - X_4) \cdot W \quad (2.35)$$

mit dem Kalibrierfaktor

$$W = \frac{X_6 X_8 \dots}{X_5 X_7 \dots}. \quad (2.36)$$

$X_1 = R_b$ und $X_2 = R_0$ sind die Zählraten einer Brutto- und einer Nulleffektmessung. Kalibrier- und Korrekturfaktoren, Einflussgrößen und Umrechnungsfaktoren, wie z.B. Emissions- oder Ansprechwahrscheinlichkeiten, gehen durch die übrigen X_i mit ein. X_3 kann dabei z.B. ein Abschirmfaktor und X_4 ein zusätzlicher allgemeiner Untergrundkorrekturfaktor sein.

3.3.2 Eingangsdaten und Vorgaben

Die Schätzwerte x_i der Messgrößen X_i werden mit den zugehörigen Standardunsicherheiten nach GUM durch Messungen und vorherige Untersuchungen ermittelt.

Für die Zählrate $x_i = r_i = n_i/t_i$ ergibt sich, wie in Abschnitt 2.7.1 beschrieben, die Standardunsicherheit

$$u(x_i) = \sqrt{\frac{n_i}{t_i^2}} = \sqrt{\frac{r_i}{t_i}}. \quad (2.37)$$

Sollte eine Eingangsgröße x_i nicht im Modell der Auswertung vorkommen, ist $x_i = 1$ für $i = 3$ und $i > 4$ und $x_4 = 0$ zu setzen. Die dazugehörige Standardunsicherheit wird $u(x_i) = 0$ gesetzt.

Wichtige Vorgaben, die festgelegt werden müssen, sind die Wahrscheinlichkeiten α , β und γ sowie ein Richtwert y_r . Die Wahrscheinlichkeit α für eine falsch positive Entscheidung³ wird für die Berechnung der Erkennungsgrenze benötigt. α ist die Wahrscheinlichkeit, die falsche Entscheidung

³ Es wird, abweichend zu DIN ISO 11929, nicht die Bezeichnung „Fehler erster und zweiter Art“ gewählt, um Verwechslungen mit den auch in der frequentistischen Statistik existierenden Begriffen zu vermeiden.

zu treffen „Ein physikalischer Effekt wurde gemessen“, obwohl kein Effekt vorliegt. Die Wahrscheinlichkeit β für eine falsch negative Entscheidung wird für die Berechnung der Nachweisgrenze benötigt. β ist die Wahrscheinlichkeit für die falsche Entscheidung „Es wurde kein physikalischer Effekt gemessen“, obwohl ein Effekt vorliegt. Aus den Parametern α und β ergibt sich der zu betreibende Messaufwand. Je konservativer α und β gewählt werden, desto größer ist der Aufwand. $1-\gamma$ ist die Wahrscheinlichkeit, mit der der Vertrauensbereich den wahren Wert der Messgröße bei einem erkannten physikalischen Effekt enthält. Je nach Anwendung können sich die gewählten Werte für α , β und γ unterscheiden, häufig werden sie jedoch zu $\alpha = \beta = \gamma = 0,05$ gesetzt.

Es muss ein Richtwert y_r als Wert der Messgröße vorgegeben werden, „wenn beurteilt werden soll, ob ein Messverfahren für die Messgröße aus wissenschaftlichen, gesetzlichen oder anderen Gründen gestellten Anforderungen genügt“ (aus [DIN 2011], S. 33). Dieser Richtwert wird später mit der Nachweisgrenze verglichen, um zu entscheiden, ob das Messverfahren für den Messzweck geeignet ist.

Richtwerte für den ordnungsgemäßen Umgang mit ionisierender Strahlung finden sich, je nach Anwendung, in verschiedenen Richtlinien oder können vom Anwender in vielen Fällen selbst festgelegt werden. Die Richtwerte für Beispiele in dieser Arbeit wurden entweder selbst gewählt oder stammen aus der „Richtlinie für die physikalische Strahlenschutzkontrolle zur Ermittlung der Körperdosis, Teil 2: Ermittlung der Körperdosis bei innerer Strahlenexposition (Inkorporationsüberwachung)“ (RiPhyKo genannt) [BMU 2007], der „Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen“ (REI) [BMU 2006c] oder aus der „Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Integrierten Mess- und Informationssystem zur Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt (IMIS) nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz“ (AVV-IMIS) [BMU 2006a].

3.3.3 Das primäre Messergebnis y mit der Standardunsicherheit $u(y)$

Nach den Vorbereitungen werden das primäre Messergebnis y und die zugehörige Standardunsicherheit $u(y)$ berechnet. Dazu werden in Gleichung (2.35) die Eingangsgrößen X_i durch ihre Schätzwerte x_i ersetzt. Es ergibt sich das primäre Messergebnis y der Messgröße Y ,

$$y = G(x_1, \dots, x_m) = (x_1 - x_2 x_3 - x_4) \cdot w, \quad (2.38)$$

mit dem Kalibrierfaktor

$$w = \frac{x_6 \cdot x_8 \dots}{x_5 \cdot x_7 \dots}. \quad (2.39)$$

Durch Einsetzen der Zählraten r_i ergibt sich das primäre Messergebnis y einer Kernstrahlungsmessung zu

$$y = \left(\frac{n_g}{t_g} - \frac{n_0}{t_0} x_3 - x_4 \right) \cdot w = (r_g - r_0 x_3 - x_4) \cdot w. \quad (2.40)$$

Die zugehörige Standardunsicherheit $u(y)$ berechnet sich nach GUM mit den Sensitivitätskoeffizienten $\partial G/\partial X_i$ und den Standardunsicherheiten $u(x_i)$ unter der Voraussetzung unkorrelierter Eingangsgrößen X_i , wie in Abschnitt 2.8.1 beschrieben, über

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial G}{\partial X_i} \right)^2 u^2(x_i). \quad (2.41)$$

Nach Ersetzen der Eingangsgrößen X_i durch die Schätzwerte x_i, \dots, x_m , der Sensitivitätskoeffizienten $\partial G/\partial X_i$, des primären Messergebnisses y und des Kalibrierfaktors w ergibt sich die Standardunsicherheit $u(y)$ zu

$$\begin{aligned} u(y) &= \sqrt{w^2 \cdot (u^2(x_1) + x_3^2 u^2(x_2) + x_2^2 u^2(x_3) + u^2(x_4)) + y^2 u_{\text{rel}}^2(w)} \\ &= \sqrt{w^2 \cdot (r_g/t_g + x_3^2 r_0/t_0 + r_0^2 u^2(x_3) + u^2(x_4)) + y^2 u_{\text{rel}}^2(w)}. \end{aligned} \quad (2.42)$$

Dabei ist

$$u_{\text{rel}}^2(w) = \sum_{i=5}^m \frac{u^2(x_i)}{x_i^2}. \quad (2.43)$$

Für $m < 5$ ist $w = 1$ und $u_{\text{rel}}^2(w) = 0$.

Die Schätzwerte x_i und die zugehörigen Standardunsicherheiten $u(x_i)$ von X_i ($i = 3, \dots, m$) können aus vorherigen Messungen oder als Erfahrungswerte aus anderen Quellen als bekannt vorausgesetzt und genutzt werden. In vorherigen Versuchen kann x_i als arithmetisches Mittel und $u^2(x_i)$ als empirische Varianz bestimmt werden. $u^2(x_i)$ kann, falls nötig, als Varianz einer Rechteckverteilung

$$u^2(x_i) = \frac{(\Delta x_i)^2}{12} \quad (2.44)$$

über einen Bereich möglicher Werte von X_i mit einer Breite Δx_i ermittelt werden.

3.3.4 Die Standardunsicherheit $\tilde{u}(\tilde{y})$

Für die Berechnung der charakteristischen Grenzen wird die Standardunsicherheit als Funktion $\tilde{u}(\tilde{y})$ des wahren Wertes $\tilde{y} \geq 0$ der Messgröße Y benötigt. Die Funktion $\tilde{u}(\tilde{y})$ wird auf der Grundlage des GUM ähnlich bestimmt wie der Parameter $u(y)$. Sie kann durch die vorher berechnete Varianz-

funktion $\tilde{u}^2(\tilde{y})$ ermittelt werden, die erklärt, eindeutig und stetig sein muss für alle $\tilde{y} \geq 0$ und keine negativen Werte annehmen darf. Diese Funktion existiert, da ein wahrer Wert $\tilde{y} = 0$ (z.B. bei einer Blindwertanalyse) gemessen werden kann und das Messergebnis y , das diesen wahren Wert darstellt, mit einer Standardunsicherheit behaftet ist.

Liegt ein Messergebnis y , seine Standardunsicherheit $u(y)$ und der Wert einer Nulleffekt- oder Blindprobenmessung $y_0 = 0$ mit $\tilde{u}(y_0) = \tilde{u}(0)$ vor, ist für die Ermittlung der Funktion $\tilde{u}(\tilde{y})$ eine lineare Interpolation möglich:

$$\tilde{u}^2(\tilde{y}) = \tilde{u}^2(0) \cdot \left(1 - \frac{\tilde{y}}{y}\right) + \frac{u^2(y) \cdot \tilde{y}}{y}. \quad (2.45)$$

Die Gleichung ist oft hinreichend genau für $y > 0$. Wenn mehrere gleichartige Messungen unter ähnlichen Bedingungen an verschiedenen Proben mit unterschiedlichen Aktivitäten vorgenommen werden, liegen mehrere berechnete Messergebnisse y_i mit ihren zugehörigen Standardunsicherheiten $u(y_i)$ vor. Dann kann der parabelförmige Verlauf der Funktion $\tilde{u}(\tilde{y})$, wie in Abbildung 3.1 mit $\tilde{u}_{\text{HG}}^2(\tilde{y})$ gezeigt, über Ausgleichsrechnungen mit Interpolationen höheren Grades ermittelt werden. Einige Interpolationen sind in [DIN 2011] auf Seite 32 beschrieben.

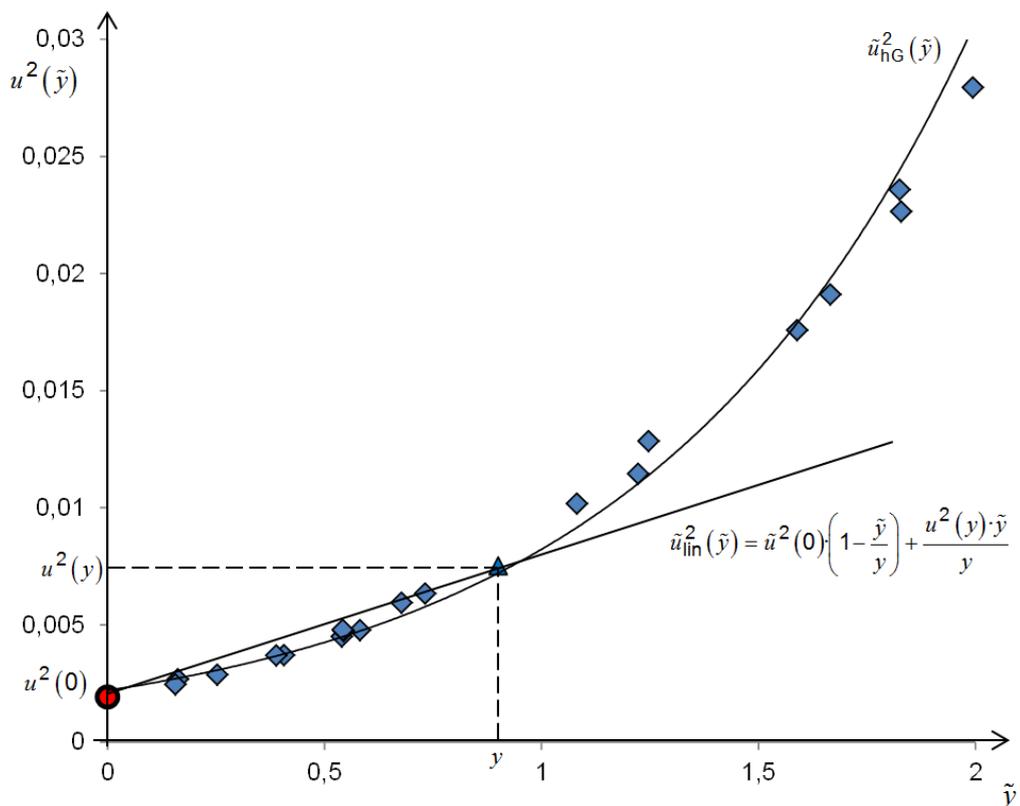


Abbildung 3.1: Das Quadrat der Standardunsicherheit $u(\tilde{y})$ als Funktion des wahren Wertes \tilde{y}

Die Standardunsicherheit $\tilde{u}(\tilde{y})$ kann in einigen Fällen explizit angegeben werden. In diesen Fällen muss die Standardunsicherheit $u(x_1)$ als Funktion $h_1(x_1)$ des Schätzwertes x_1 bekannt sein. Dann kann in Gleichung (2.38) y durch \tilde{y} ersetzt und

$$\tilde{y} = G(x_1, \dots, x_m) = (x_1 - x_2 x_3 - x_4) \cdot w \quad (2.46)$$

nach x_1 aufgelöst werden, sodass sich x_1 als Funktion von \tilde{y} und x_2, \dots, x_m ergibt. Die Funktion $x_1(\tilde{y}, x_2, \dots, x_m)$ wird in Gleichung (2.41) und in $h_1(x_1)$ für x_1 eingesetzt. Es ergibt sich $\tilde{u}(\tilde{y})$ statt $u(y)$.

3.3.5 Die Erkennungsgrenze y^*

Liegt bei einer Messung der zu messende physikalische Effekt nicht vor, ist der wahre Wert $\tilde{y} = 0$. Es ergibt sich dann auf der Basis des GUM für einen ermittelten Messwert y und die Standardunsicherheit $u(y)$ eine Normalverteilung mit der Breite $\tilde{u}(0)$, wie in Abbildung 3.2 dargestellt.

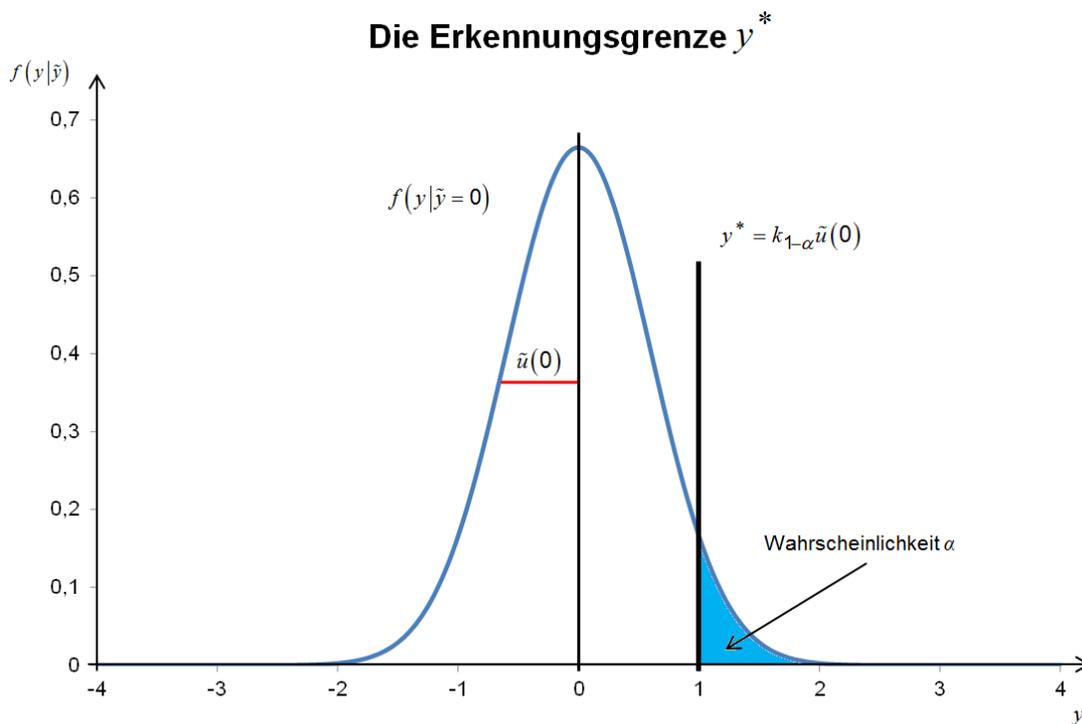


Abbildung 3.2: Die Ermittlung der Erkennungsgrenze

Wird ein Messwert $y > 0$ ermittelt, muss entschieden werden, ob der Messwert zu der Verteilung des wahren Wertes $\tilde{y} = 0$ gehört. Da die Normalverteilung einen Definitionsbereich von $-\infty$ bis $+\infty$ hat, muss eine Grenze definiert werden, ab der Messwerte nicht mehr zu der Verteilung gehören sollen. An dieser Grenze soll die Wahrscheinlichkeit α hinreichend klein sein, die falsch positive Entschei-

zung zu treffen, dass ein physikalischer Effekt vorliegt mit $\tilde{y} > 0$, obwohl kein Effekt vorliegt und der Wert noch zu der Verteilung des wahren Wertes $\tilde{y} = 0$ gehört. Diese Grenze ist die Erkennungsgrenze y^* :

$$y^* = k_{1-\alpha} \cdot \tilde{u}(0). \quad (2.47)$$

Dabei ist $k_{1-\alpha}$ das $(1-\alpha)$ -Quantil der standardisierten Normalverteilung, das eine Fläche begrenzt, in der $100 \cdot (1-\alpha)$ Prozent der standardisierten Normalverteilung liegen. Multipliziert mit der Standardunsicherheit $\tilde{u}(0)$ für den wahren Wert $\tilde{y} = 0$, die die Breite der Normalverteilung angibt, liefert es die Erkennungsgrenze y^* .

Bei der Bewertung des primären Messergebnisses y wird dieses stets mit der Erkennungsgrenze y^* verglichen. Ein physikalischer Effekt der Messgröße Y gilt als erkannt, wenn für das primäre Messergebnis y gilt:

$$y > y^*. \quad (2.48)$$

Dann ist die Wahrscheinlichkeit, dass kein physikalischer Effekt vorliegt, der wahre Wert der Messgröße also $\tilde{y} = 0$ ist, kleiner oder gleich der vorgegebenen Wahrscheinlichkeit α . Gilt $y \leq y^*$, kann das Messergebnis keinem physikalischen Effekt zugeordnet werden, wobei trotzdem nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, dass der physikalische Effekt nicht vorliegt. Es wird angenommen, dass der physikalische Effekt nicht erkannt worden ist. In diesem Fall entfällt die Berechnung der Vertrauensgrenzen und des besten Schätzwertes (vgl. Abschnitt 3.3.7 und 3.3.8).

Für die Berechnung der Erkennungsgrenze wird zunächst $\tilde{u}(0)$ bestimmt. Bei dem simplen und häufig auftretenden Fall, dass sich das Messergebnis y aus der Differenz einer Brutto-Größe x_1 und einer Funktion $g(x_i)$ multipliziert mit einem Kalibrierfaktor w ergibt,

$$y = (x_1 - g(x_i))w, \quad (2.49)$$

kann $\tilde{u}(0)$ leicht angegeben werden. Die Standardunsicherheit $\tilde{u}(0)$ ist dann gleich

$$\tilde{u}(0) = \sqrt{2u^2(g(x_i))w^2}. \quad (2.50)$$

Dies folgt, da für den wahren Wert $\tilde{y} = 0$ die Gleichungen

$$x_1 = g(x_i) \quad (2.51)$$

und

$$u(x_1) = u(g(x_i)) \quad (2.52)$$

gelten.

Es fällt auf, dass die Erkennungsgrenze nicht von der Standardunsicherheit des Kalibrierfaktors $u(w)$ abhängt. Mit einem nicht kalibrierten Messgerät ist es möglich, einen physikalischen Effekt zu erkennen. Nur kann er nicht bewertet werden. Dafür muss eine Kalibrierung vorgenommen und die zugehörige Standardunsicherheit $u(w)$ muss berücksichtigt werden. Es wird folglich eine weitere Grenze benötigt.

3.3.6 Die Nachweisgrenze $y^\#$

In Abbildung 3.3 ist der Fall dargestellt, dass der wahre Wert einer Messgröße Y gleich der Erkennungsgrenze ist:

$$\tilde{y} = y^* . \quad (2.53)$$

Die PDF ist dann symmetrisch um die Erkennungsgrenze verteilt. Eine Entscheidung ist nicht möglich, da in 50% der Fälle der Wert abgelehnt und in 50% der Fälle der Wert angenommen werden müsste.

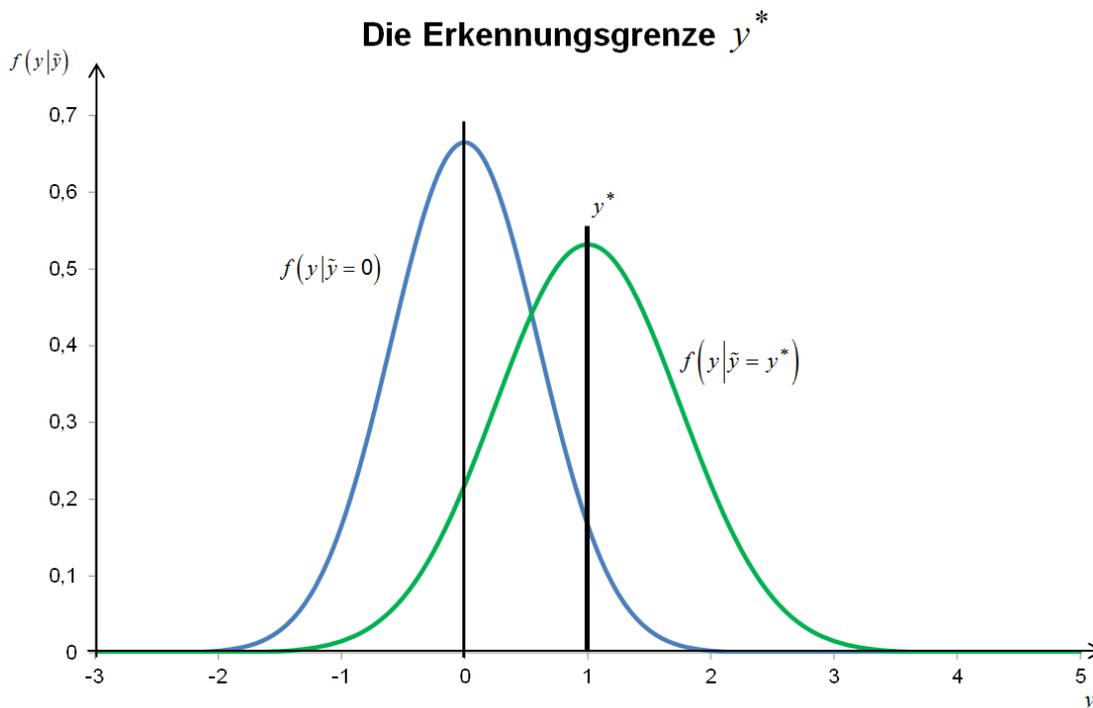


Abbildung 3.3: Die Erkennungsgrenze für den Fall, dass der wahre Wert gleich der Erkennungsgrenze ist.

Es wird eine zweite Grenze benötigt, die oberhalb der Erkennungsgrenze liegt. Sie soll den kleinsten wahren Wert der Messgröße Y angeben, für den β die Wahrscheinlichkeit ist, die falsch negative Entscheidung zu treffen, dass der wahre Wert $\tilde{y} = 0$ ist und abgelehnt wird, obwohl $\tilde{y} > 0$ gilt. Diese Forderung wird von der in Abbildung 3.4 dargestellten Nachweisgrenze $y^\#$ erfüllt:

$$y^\# = y^* + k_{1-\beta} \cdot \tilde{u}(y^\#). \quad (2.54)$$

Sie wird berechnet, indem zu der Erkennungsgrenze y^* das Produkt aus $k_{1-\beta}$, dem $(1-\beta)$ -Quantil der standardisierten Normalverteilung, und der Standardunsicherheit $\tilde{u}(y^\#)$ für den wahren Wert $\tilde{y} = y^\#$, die die Breite der Normalverteilung angibt, hinzugezählt wird.

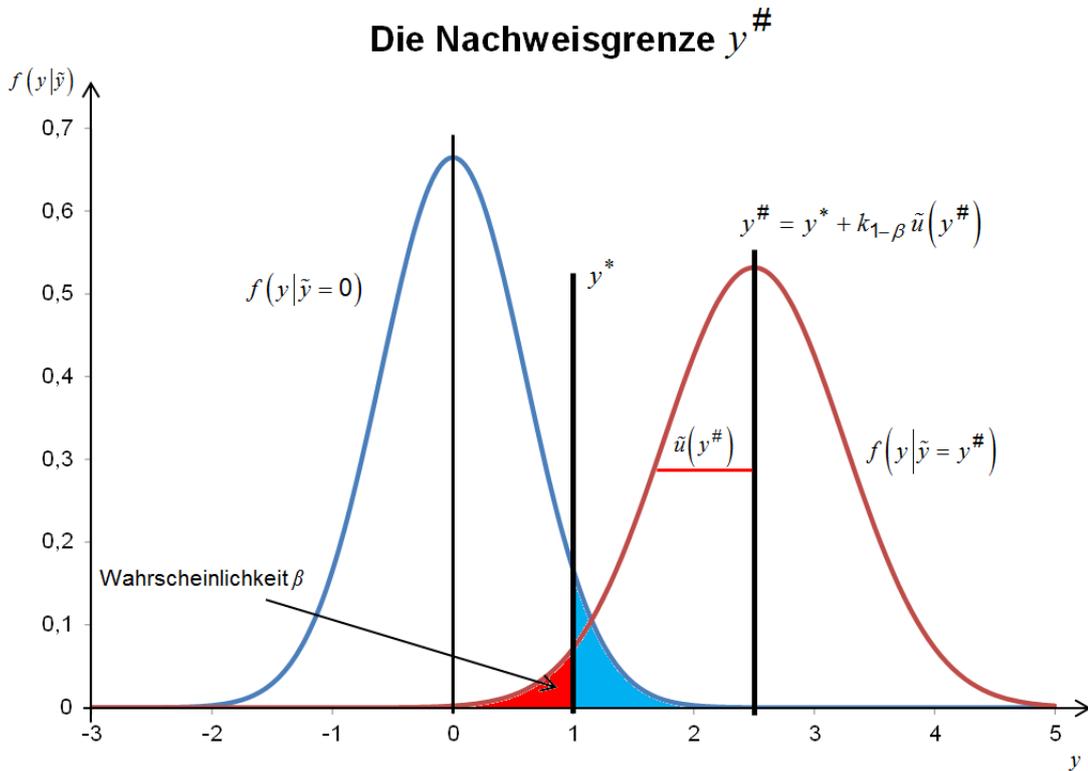


Abbildung 3.4: Die Nachweisgrenze wird mit der Wahrscheinlichkeit β für einen falsch negativen Entscheidungsfehler definiert

Die Nachweisgrenze $y^\#$ wird iterativ berechnet und ist die kleinste Lösung von Gleichung (2.54). Für eine Iteration kann die Anfangsnäherung $y^\# = 2y^*$ benutzt werden.

Ist die Wahrscheinlichkeit β gleich der Wahrscheinlichkeit α gewählt worden, lässt sich die Nachweisgrenze über

$$y^\# = \frac{2y^* + k^2 w / t_g}{1 - k^2 u_{\text{rel}}^2(w)} \quad (2.55)$$

explizit berechnen. Dabei sind $k = k_{1-\alpha} = k_{1-\beta}$ die Quantile der standardisierten Normalverteilung und t_g die Messzeit für die Messung des Bruttoeffekts. Es lässt sich hierbei erkennen, dass die Gleichung nicht immer eine Lösung hat. Sollte die relative Standardunsicherheit des Kalibrierfaktors $u_{\text{rel}}(w)$ zu

groß werden, ist eine Berechnung der Nachweisgrenze nicht möglich. Die Nachweisgrenze existiert in diesen Fällen nicht.

Um zu erfahren, ob das gewählte Messverfahren als Nachweisverfahren geeignet ist, wird die Nachweisgrenze mit einem Richtwert y_r verglichen, der entweder von anderer Stelle vorgegeben oder selbst definiert wird. Gilt

$$y^\# \leq y_r, \tag{2.56}$$

ist das Messverfahren für den Messzweck geeignet. Gilt $y^\# > y_r$ oder existiert die Nachweisgrenze $y^\#$ nicht, muss das angewendete Verfahren abgelehnt oder verbessert werden.

3.3.7 Die untere und obere Vertrauensgrenze y^{\triangleleft} und y^{\triangleright}

Wurde ein physikalischer Effekt mit dem Überschreiten der Erkennungsgrenze y^* durch das primäre Messergebnisses y festgestellt, werden die Vertrauensgrenzen ermittelt. Sie definieren einen Vertrauensbereich, der den wahren Wert \tilde{y} der Messgröße Y mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit $1-\gamma$ enthält.

Die Vertrauensgrenzen y^{\triangleleft} und y^{\triangleright}

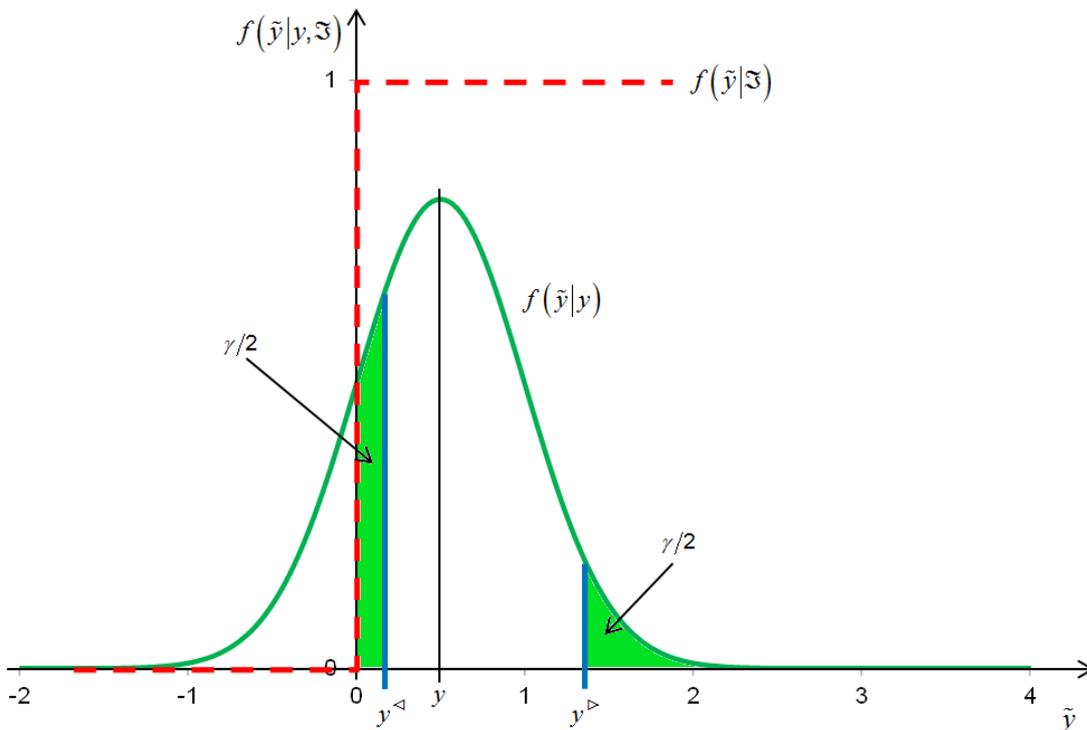


Abbildung 3.5: Die Vertrauensgrenzen begrenzen den Bereich, der den wahren Wert mit der Wahrscheinlichkeit $1-\gamma$ enthält. Sie müssen nicht symmetrisch zum Messwert liegen.

Wie in Abbildung 3.5 dargestellt ist, sind die Wahrscheinlichkeiten, dass eine Messgröße kleiner als die untere Vertrauensgrenze y^{\triangleleft} oder größer als die obere Vertrauensgrenze y^{\triangleright} ist, je $\gamma/2$ groß und es gilt $0 < y^{\triangleleft} < y^{\triangleright}$. Da berücksichtigt wird, dass die Messgröße Y nicht negativ sein kann, müssen die Vertrauensgrenzen nicht symmetrisch zum Messergebnis oder dem besten Schätzwert liegen.

Die untere Vertrauensgrenze y^{\triangleleft} und die obere Vertrauensgrenze y^{\triangleright} sind definiert durch

$$\int_0^{y^{\triangleleft}} f(\tilde{y}|y) dy = \int_{y^{\triangleright}}^{\infty} f(\tilde{y}|y) dy = \frac{\gamma}{2}, \quad (2.57)$$

sodass gilt:

$$\int_{y^{\triangleleft}}^{y^{\triangleright}} f(\tilde{y}|y) dy = 1 - \gamma. \quad (2.58)$$

Für ein primäres Messergebnis y mit der Standardunsicherheit $u(y)$ ergeben sich dadurch für die untere und obere Vertrauensgrenze explizit

$$y^{\triangleleft} = y - k_p u(y) \quad (2.59)$$

und
$$y^{\triangleright} = y + k_q u(y). \quad (2.60)$$

Dabei werden vom bzw. zum Messergebnis y die Quantile der standardisierten Normalverteilung k_p und k_q mit den Wahrscheinlichkeiten

$$p = \kappa(1 - \gamma/2) \quad (2.61)$$

und
$$q = 1 - \kappa\gamma/2 \quad (2.62)$$

subtrahiert bzw. addiert. κ ist dabei der Wert der Verteilungsfunktion der standardisierten Normalverteilung für das Verhältnis $y/u(y)$:

$$\kappa = \Phi(y/u(y)) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{y/u(y)} \exp\left(-\frac{v^2}{2}\right) dv. \quad (2.63)$$

Ist $y \geq 4u(y)$, darf $\kappa = 1$ gesetzt werden und es gelten damit die symmetrischen Näherungen

$$y^{\triangleleft} = y - k_{1-\gamma/2} u(y) \quad (2.64)$$

und
$$y^{\triangleright} = y + k_{1-\gamma/2} u(y). \quad (2.65)$$

3.3.8 Der beste Schätzwert \hat{y} mit der zugehörigen Standardunsicherheit $u(\hat{y})$

Der beste Schätzwert \hat{y} der Messgröße Y kann als Erwartungswert des Posteriors $f(\tilde{y}|y)$ und der ihm zugehörigen Standardunsicherheit als Varianz der PDF $f(\tilde{y}|y)$ berechnet werden:

$$u(\hat{y}) = \sqrt{\text{Var}(f(\tilde{y}|y))}. \quad (2.66)$$

Ist das primäre Messergebnis $y \geq y^*$, lässt sich der beste Schätzwert durch

$$\hat{y} = y + \frac{u(y) \exp\left(\frac{-y^2}{2u(y)}\right)}{\kappa\sqrt{2\pi}} \quad (2.67)$$

berechnen mit der zugehörigen Standardunsicherheit

$$u(\hat{y}) = \sqrt{u^2(y) - (\hat{y} - y)\hat{y}}. \quad (2.68)$$

Es gilt: $\hat{y} > y$, $\hat{y} > 0$ und $u(\hat{y}) < u(y)$. Ist $y \geq 4u(y)$ gilt $\hat{y} = y$ und $u(\hat{y}) = u(y)$.

3.3.9 Der Prüfbericht

Zum Abschluss des Verfahrens werden die Ergebnisse aus den Abschnitten 3.3.1 bis 3.3.8 protokolliert. An dieser Stelle ist eine Beurteilung vorzunehmen, sollte sie nicht schon in den vorangegangenen Abschnitten erfolgt sein.

4 Beispiel für das Beiblattformat zu DIN ISO 11929

Dieses Kapitel dient dazu, den Umgang mit dem allgemeinen Verfahren aus DIN ISO 11929 [DIN 2011] zu festigen. Gleichzeitig wird eine sinnvolle Gliederung entwickelt. Dazu wird sowohl der Aufbau von DIN 25482-1 Beiblatt 1 [DIN 1992] als auch die Übersicht zum allgemeinen Verfahren aus DIN ISO 11929 verwendet, das bereits in Abschnitt 3 vorgestellt wurde.

Das Beispiel der Messung einer Nettozählrate bei Zeitvorwahl dient dabei als einführendes Beispiel. Auch wenn es wegen eines fehlenden Kalibrierfaktors nicht zu einem Vergleich mit der Nachweisgrenze kommen kann (vgl. die Abschnitte 3.2.5 und 3.2.6), ist die grundsätzliche Vorgehensweise an diesem Beispiel gut nachzuvollziehen.

4.1 Messung einer Nettozählrate bei Zeitvorwahl

4.1.1 Einleitung

Mit einem Geiger-Müller-Zählrohr wird die Anzahl der Impulse eines Präparats innerhalb einer vorher festgelegten Messzeit gemessen.

4.1.2 Aufgabenstellung

Die Standardunsicherheiten werden nach GUM [JCGM 2008a] berechnet. Die charakteristischen Grenzen werden nach DIN ISO 11929 [DIN 2011] für die Anzahl der Impulse des Präparats angegeben.

Es wird geprüft, ob das primäre Messergebnis über der Erkennungsgrenze liegt und eine Nettozählrate erkannt wird.

Die Überprüfung, ob das Messverfahren für den Messzweck geeignet ist, entfällt, da kein Richtwert angegeben werden kann.

4.1.3 Aufstellung des Modells

Das Modell der Auswertung

$$R_n = \frac{N_b}{T_b} - \frac{N_0}{T_0} = R_b - R_0 \quad (4.1)$$

liefert die Nettozählrate R_n . Dabei sind⁴:

N_b, n_b	Anzahl der Bruttoimpulse,
N_0, n_0	Anzahl der Nulleffektimpulse,
T_b, t_b	Bruttomesszeit [s],
T_0, t_0	Nulleffektmesszeit [s],
R_b, r_b	Bruttozählrate [s ⁻¹],
R_0, r_0	Nulleffektzählrate [s ⁻¹],
$u(x)$	zugehörige Standardunsicherheit zum Wert x .

Es ergibt sich damit der Messwert r_n der Messgröße R_n mit

$$r_n = \left(\frac{n_b}{t_b} - \frac{n_0}{t_0} \right) = (r_b - r_0). \quad (4.2)$$

Die Standardunsicherheit $u(r_n)$ der Messgröße R_n zum Messwert r_n ergibt sich über

$$u^2(r_n) = u^2(r_b) + u^2(r_0) = \frac{n_b}{t_b^2} + \frac{n_0}{t_0^2}. \quad (4.3)$$

4.1.4 Vorbereitung der Eingangsdaten sowie Vorgaben

Die Wahrscheinlichkeiten der Entscheidungsfehler werden mit $\alpha = \beta = 5\%$ und das Vertrauensniveau mit $1 - \gamma = 95\%$ vorgegeben.

Der Nulleffekt des verwendeten Zählgerätes wird bei einer gewählten Messzeit $t_0 = 600$ s zu $n_0 = 453$ ermittelt. Die Messzeit für den Bruttoeffekt wird zu $t_b = 60$ s gewählt. Es wird die Anzahl der Impulse $n_b = 1655$ gemessen. Die Standardunsicherheiten der Messzeiten werden vernachlässigt.

4.1.5 Messung des Untergrundes

Die Messung des Nulleffekts ergibt $n_0 = 453$ und damit eine Zählrate von

$$r_0 = n_0 / t_0 = 0,755 \text{ s}^{-1}. \quad (4.4)$$

Die Standardunsicherheiten ergeben sich zu

$$u(n_0) = \sqrt{n_0} = 21,284 \quad (4.5)$$

⁴ Die Messgrößen werden mit Großbuchstaben und die Schätzwerte der Messgrößen mit den entsprechenden Kleinbuchstaben bezeichnet.

und
$$u(r_0) = \sqrt{\frac{r_0}{t_0}} = 0,0355 \text{ s}^{-1}. \quad (4.6)$$

4.1.6 Berechnung des primären Messergebnisses r_n mit der Standardunsicherheit $u(r_n)$

Die Nettozählrate beträgt

$$r_n = \frac{n_b}{t_b} - \frac{n_0}{t_0} = \frac{1655}{60 \text{ s}} - \frac{453}{600 \text{ s}} = 27,583 \text{ s}^{-1} - 0,755 \text{ s}^{-1} = 26,828 \text{ s}^{-1}. \quad (4.7)$$

Die Standardunsicherheit $u(r_n)$ berechnet sich über

$$\begin{aligned} u^2(r_n) &= \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial R_n}{\partial R_i} \right)^2 u^2(r_i) \\ &= u^2(r_b) + u^2(r_0) \\ &= \frac{u^2(n_b)}{t_b^2} + \frac{u^2(n_0)}{t_0^2} \\ &= \frac{n_b}{t_b^2} + \frac{n_0}{t_0^2} \\ &= \frac{r_b}{t_b} + \frac{r_0}{t_0} \\ &= \frac{27,583 \text{ s}^{-1}}{60 \text{ s}} + \frac{0,755 \text{ s}^{-1}}{600 \text{ s}} \\ &= 0,461 \text{ s}^{-2}. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Daraus ergibt sich die Standardunsicherheit $u(r_n) = \sqrt{u^2(r_n)} = 0,679 \text{ s}^{-1}$.

4.1.7 Berechnung der Standardunsicherheit $\tilde{u}(\tilde{r}_n)$

Für einen wahren Wert \tilde{r}_n wird wegen (4.7) und (4.8) $\tilde{n}_b = (\tilde{r}_n + n_0/t_0)t_b$ und $\tilde{u}^2(\tilde{n}_b) = \tilde{n}_b$ erwartet.

Die Standardunsicherheit $\tilde{u}(\tilde{r}_n)$ ergibt sich über

$$\tilde{u}^2(\tilde{r}_n) = \frac{u^2(\tilde{n}_b)}{t_b^2} + \frac{u^2(n_0)}{t_0^2} = \left(\tilde{r}_n + \frac{n_0}{t_0} \right) t_b \cdot \frac{1}{t_b^2} + \frac{n_0}{t_0^2} = \frac{\tilde{r}_n}{t_b} + \frac{n_0}{t_0} \left(\frac{1}{t_b} + \frac{1}{t_0} \right). \quad (4.9)$$

4.1.8 Berechnung der Erkennungsgrenze r_n^*

Für $\alpha = 0,05$ beträgt das Quantil $k_{1-\alpha} = 1,645$ der standardisierten Normalverteilung $\Phi(k_{1-\alpha})$. Damit ergibt sich eine Erkennungsgrenze von

$$\begin{aligned} r_n^* &= k_{1-\alpha} \tilde{u}(0) \\ &= k_{1-\alpha} \sqrt{\frac{n_0}{t_0} \left(\frac{1}{t_b} + \frac{1}{t_0} \right)} \\ &= 0,193 \text{ s}^{-1}. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Das primäre Messergebnis r_n liegt über der Erkennungsgrenze r_n^* .

4.1.9 Berechnung der Nachweisgrenze $r_n^\#$

Für $\beta = 0,05$ beträgt $k_{1-\beta} = 1,645$. Damit ergibt sich eine iterativ berechnete Nachweisgrenze⁵ von

$$\begin{aligned} r_n^\# &= r_n^* + k_{1-\beta} \tilde{u}(r_n^\#) \\ &= r_n^* + k_{1-\beta} \sqrt{\left(r_n^\# + \frac{n_0}{t_0} \right) \frac{1}{t_b} + \frac{n_0}{t_0^2}} \\ &= 0,432 \text{ s}^{-1} \end{aligned} \quad (4.11)$$

durch die Anfangsnäherung $r_n^\# = 2r_n^*$.

4.1.10 Berechnung der unteren und oberen Vertrauensgrenzen r_n^\triangleleft und r_n^\triangleright

Da das primäre Messergebnis r_n über der Erkennungsgrenze r_n^* liegt, werden die Vertrauensgrenzen berechnet. Als untere und obere Vertrauensgrenze für die Zählrate ergeben sich

$$r_n^\triangleleft = r_n - k_p u(r_n) = 25,498 \text{ s}^{-1} \quad (4.12)$$

und
$$r_n^\triangleright = r_n + k_q u(r_n) = 28,159 \text{ s}^{-1}. \quad (4.13)$$

Die Quantile betragen dabei $k_p = 1,960$ und $k_q = 1,960$ mit den Wahrscheinlichkeiten $p = \kappa(1 - \gamma/2) = 0,975$ und $q = 1 - \kappa\gamma/2 = 0,975$ und dem Wert $\kappa = \Phi(r_n / u(r_n)) = 1$ der standardisierten Normalverteilung.

⁵ In dieser Arbeit wird die Nachweisgrenze stets über die hier verwendete Formel berechnet. Die Berechnungen über Näherungen können in DIN ISO 11929 [DIN 2011] nachgelesen werden.

4.1.11 Berechnung des besten Schätzwertes \hat{r}_n mit der Standardunsicherheit $u(\hat{r}_n)$

Als bester Schätzwert \hat{r}_n für die Nettozählrate r_n ergibt sich

$$\hat{r}_n = r_n + \frac{u(r_n) \exp\left(-r_n / \left(2u^2(r_n)\right)\right)}{\kappa \sqrt{2\pi}} = 26,828 \text{ s}^{-1} \quad (4.14)$$

mit der Standardunsicherheit

$$u(\hat{r}_n) = \sqrt{u^2(r_n) - (\hat{r}_n - r_n) \hat{r}_n} = 0,679 \text{ s}^{-1}. \quad (4.15)$$

4.1.12 Dokumentation

Tabelle 4.1: Vorgaben

Vorgewählte Parameter		Einheit	Berechnete Parameter			
α	0,05	1	$k_{1-\alpha}$	1,645	$\kappa = \Phi(r_n / u(r_n))$	1
β	0,05	1	$k_{1-\beta}$	1,645	$p(\kappa)$	0,975
γ	0,05	1	$k_{1-\gamma/2}$	1,960	$q(\kappa)$	0,975
Richtwert	nicht angegeben		$r_n / u(r_n)$	39,511	k_p	1,960
					k_q	1,960

Tabelle 4.2: Auswertung der Messung

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	$u_{\text{rel}}(x_i)$	Typ
Anzahl der Bruttoimpulse	n_b	1655	40,682	1	0,0246	A
Bruttomesszeit	t_b	60		s		
Bruttoszählrate	r_b	27,583	0,673	s^{-1}	0,0246	A
Anzahl der Nulleffektimpulse	n_0	453	21,284	1	0,0470	A
Nulleffektmesszeit	t_0	600		s		
Nulleffektzählrate	r_0	0,755	0,0355	s^{-1}	0,0470	A
Nettozählrate	r_n	26,828	0,679	s^{-1}	0,0253	

Tabelle 4.3: Ergebnis und charakteristische Grenzen

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	$u_{\text{rel}}(x_i)$
Nettozählrate	r_n	26,828	0,679	s^{-1}	0,0253
Erkennungsgrenze	r_n^*	0,194		s^{-1}	
Nachweisgrenze	$r_n^\#$	0,432		s^{-1}	
Untere Vertrauensgrenze	r_n^\triangleleft	25,498		s^{-1}	
Obere Vertrauensgrenze	r_n^\triangleright	28,159		s^{-1}	
Bester Schätzwert	\hat{r}_n	26,828	0,679	s^{-1}	0,0253

4.1.13 Beurteilung

Die Anzahl der Nettoimpulse r_n liegt über der Erkennungsgrenze r_n^* . Der physikalische Effekt wurde erkannt.

Da für eine Nettozählrate kein Richtwert angegeben werden kann, entfällt die Bewertung des Messverfahrens.

5 Ermittlung der Aktivität durch Kalibrierung

Die Anwendung der Methodik aus DIN ISO 11929 soll in den folgenden zwei Abschnitten vertieft werden. Dazu wird das Modell der Auswertung um einen Kalibrierfaktor w erweitert. Eine Beurteilung des Messverfahrens durch einen Vergleich der Nachweisgrenze mit einem Richtwert ist dadurch möglich.

Die beiden Beispiele unterscheiden sich durch die zwei angewendeten Messverfahren: In Abschnitt 5.1 wird eine zählende Messung vorgenommen, in Abschnitt 5.2 eine Ratemetermessung. Dadurch kommt es zu zwei verschiedenen Modellen der Auswertung und unterschiedlichen Berechnungen der Standardunsicherheiten.

5.1 Zählende Messung mit einem Geiger-Müller-Zählrohr

5.1.1 Einleitung

Durch eine zählende Messung mit einem Geiger-Müller-Zählrohr wird die Aktivität eines unbekanntes ^{137}Cs -Präparats ermittelt.

5.1.2 Aufgabenstellung

Für die Berechnung der Aktivität des unbekanntes ^{137}Cs -Präparats müssen neben der Messung des Nulleffekts ein Kalibrierfaktor und die ihm zugeordnete Standardunsicherheit ermittelt werden. Dieses geschieht mit Hilfe eines ^{137}Cs -Kalibrierpräparates, das unter gleichen Bedingungen wie das unbekanntes Präparat vermessen wird.

Die Standardunsicherheiten werden nach GUM [JCGM 2008a] berechnet. Die charakteristischen Grenzen werden nach DIN ISO 11929 [DIN 2011] für die Aktivität des unbekanntes ^{137}Cs -Präparats angegeben.

Es wird geprüft, ob das primäre Messergebnis über der Erkennungsgrenze liegt und eine Aktivität erkannt wird.

Der Richtwert $a_r = 2 \text{ kBq}$ wird mit der Nachweisgrenze verglichen, um zu prüfen, ob das Messverfahren für den Messzweck geeignet ist.

5.1.3 Modell der Auswertung und Standardunsicherheit

Mit dem Modell der Auswertung

$$A = \left(\frac{N_g}{T_g} - \frac{N_0}{T_0} \right) \cdot \frac{A_K}{\left(\frac{N_{K,g}}{T_K} - \frac{N_{K,0}}{T_{K,0}} \right)} = (R_g - R_0) \cdot W = R_n \cdot W \quad (5.1)$$

lässt sich als Messgröße A die Aktivität des unbekanntes ^{137}Cs -Präparats bestimmen. Dabei sind:

N_0, n_0	Anzahl der Impulse bei der Nulleffektmessung,
N_g, n_g	Anzahl der Bruttoimpulse,
$N_{K,0}, n_{K,0}$	Anzahl der Impulse bei der Nulleffektmessung des Kalibrierpräparats,
$N_{K,g}, n_{K,g}$	Anzahl der Bruttoimpulse bei Messung des Kalibrierpräparats,
T_0, t_0	Messzeit der Nulleffektmessung [s],
T_K, t_K	Messzeit der Bruttomessung des Kalibrierpräparats [s],
T_g, t_g	Messzeit der Bruttomessung [s],
A_K, a_K	Aktivität des Kalibrierpräparats [Bq],
$R_{K,n}, r_{K,n}$	Nettozählrate des Kalibrierpräparats [s^{-1}],
R_n, r_n	Nettozählrate des unbekanntes Präparats [s^{-1}],
R_g, r_g	Bruttozählrate des unbekanntes Präparats [s^{-1}],
R_0, r_0	Nulleffektzählrate der Nulleffektmessung [s^{-1}],
W, w	Kalibrierfaktor [Bq s],
$u(x)$	zugehörige Standardunsicherheit zum Wert x .

Es ergibt sich der Messwert a der Messgröße A mit

$$a = \left(\frac{n_g}{t_g} - \frac{n_0}{t_0} \right) \cdot w = (r_g - r_0) \cdot w = r_n \cdot w \quad (5.2)$$

Der Kalibrierfaktor w ist

$$w = \frac{a_K}{\frac{n_{K,g}}{t_K} - \frac{n_{K,0}}{t_{K,0}}} = \frac{a_K}{r_{K,n}} \quad (5.3)$$

mit einer relativen Standardunsicherheit $u_{\text{rel}}(w) = u(w)/w$ von

$$u_{\text{rel}}(w) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(a_K) + u_{\text{rel}}^2(r_{K,n})} \quad (5.4)$$

Die Standardunsicherheit $u(a)$ der Messgröße A zum Messwert a ergibt sich über

$$\begin{aligned} u^2(a) &= r_n^2 \cdot u^2(w) + w^2 u^2(r_n) \\ &= a^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(w) + w^2 \left(\frac{n_g}{t_g^2} + \frac{n_0}{t_0^2} \right) \end{aligned} \quad (5.5)$$

5.1.4 Vorbereitung der Eingangsdaten sowie Vorgaben

Die Wahrscheinlichkeiten der Entscheidungsfehler werden mit $\alpha = \beta = 5\%$ und das Vertrauensniveau mit $1 - \gamma = 95\%$ vorgegeben.

Die Aktivität des Kalibrierpräparats berechnet sich für den Tag der Messung zu $a_K = 25,035$ kBq mit einer Standardunsicherheit von $u(a_K) = 0,015$ kBq. Weitere Messdaten befinden sich in Tabelle 5.1.

Die Standardunsicherheiten der Messzeiten werden vernachlässigt.

Tabelle 5.1: Eingabegrößen und Messdaten

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	$u_{\text{rel}}(x_i)$	Typ
Kalibrierpräparat						
Messzeit des Nulleffekts	$t_{K,0}$	600		s		
Messzeit	t_K	600		s		
Anzahl der Nulleffektimpulse	$n_{K,0}$	1381	37,162	1	0,0269	A
Anzahl der Bruttoimpulse	$n_{K,g}$	4932	70,228	1	0,0142	A
Aktivität des Kalibrierpräparats	a_K	25,035	0,015	kBq	0,000599	B
Präparat						
Messzeit	t_0	600		s		
Bruttomesszeit	t_g	600		s		
Anzahl der Impulse	n_0	1394	37,336	1	0,0268	A
Anzahl der Bruttoimpulse	n_g	5592	74,780		0,0134	A

5.1.5 Messung des Untergrundes

Die Messung des Nulleffekts bei der Messung des Kalibrierpräparats ergibt $n_{K,0} = 1381$ und damit eine Zählrate von

$$r_{K,0} = \frac{1381}{600 \text{ s}} = 2,302 \text{ s}^{-1}. \quad (5.6)$$

Die Standardunsicherheit beträgt

$$u(r_{K,0}) = \sqrt{\frac{n_{K,0}}{t_{K,0}^2}} = \sqrt{\frac{1381}{(600 \text{ s})^2}} = 0,0619 \text{ s}^{-1}. \quad (5.7)$$

Die Messung des Nulleffekts bei der Messung des Präparats ergibt $n_0 = 1394$ und damit eine Zählrate von

$$r_0 = \frac{1394}{600 \text{ s}} = 2,323 \text{ s}^{-1}. \quad (5.8)$$

Die Standardunsicherheit beträgt

$$u(r_0) = \sqrt{\frac{n_0}{t_0^2}} = \sqrt{\frac{1394}{(600 \text{ s})^2}} = 0,0622 \text{ s}^{-1}. \quad (5.9)$$

5.1.6 Berechnung des primären Messergebnisses a mit der Standardunsicherheit $u(a)$

Für die Berechnung des primären Messergebnisses $a = r_n \cdot w$, die Aktivität des unbekanntes ^{137}Cs -Präparats, werden zunächst der Kalibrierfaktor w und die zugehörige Standardunsicherheit $u(w)$ bestimmt.

Der Kalibrierfaktor w ergibt sich mit der Anzahl der Bruttoimpulse bei der Messung des Kalibrierpräparats $n_{K,g} = 4932$ und der sich daraus ergebenden Nettozählrate $r_{K,n} = \frac{n_{K,g}}{t_K} - \frac{n_0}{t_0} = 5,918 \text{ s}^{-1}$ zu

$$w = \frac{a_K}{r_{K,n}} = 4,230 \text{ kBqs}. \quad (5.10)$$

Über

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}^2(w) &= u_{\text{rel}}^2(a_K) + u_{\text{rel}}^2(r_{K,n}) \\ &= \frac{u^2(a_K)}{a_K^2} + \frac{1}{r_{K,n}^2} (u^2(r_{K,g}) + u^2(r_{K,0})) \end{aligned} \quad (5.11)$$

ergibt sich die relative Standardunsicherheit $u_{\text{rel}}(w)$ und die Standardunsicherheit $u(w)$ des Kalibrierfaktors zu

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}(w) &= \sqrt{u_{\text{rel}}^2(w)} = 0,0224 \\ \text{und} \quad u(w) &= w \cdot u_{\text{rel}}(w) = 0,0947 \text{ kBqs}. \end{aligned} \quad (5.12)$$

Das primäre Messergebnis a , die Aktivität des unbekanntes ^{137}Cs -Präparats, berechnet sich mit dem Kalibrierfaktor w zu

$$a = r_n \cdot w = \left(\frac{n_g}{t_g} - r_0 \right) w = 29,596 \text{ kBq}. \quad (5.13)$$

Die Standardunsicherheit beträgt

$$u(a) = \sqrt{r_n^2 \cdot u^2(w) + w^2 \left(\frac{n_g}{t_g^2} + \frac{n_0}{t_0^2} \right)} = 0,892 \text{ kBq}. \quad (5.14)$$

5.1.7 Berechnung der Standardunsicherheit $\tilde{u}(\tilde{a})$

Es ergibt sich die Standardunsicherheit $\tilde{u}(\tilde{a})$ als Funktion des wahren Wertes $\tilde{a} = \tilde{r}_n w = \left(r_g - \frac{n_0}{t_0} \right) w$

mit $r_g = \frac{\tilde{a}}{w} + \frac{n_0}{t_0}$ über

$$\begin{aligned} \tilde{u}^2(\tilde{a}) &= \tilde{r}_n^2 \cdot u^2(w) + w^2 \cdot u^2(\tilde{r}_n) \\ &= \tilde{a}^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(w) + w^2 \left(\frac{\tilde{a}}{t_g w} + \frac{n_0}{t_g t_0} + \frac{n_0}{t_0^2} \right). \end{aligned} \quad (5.15)$$

5.1.8 Berechnung der Erkennungsgrenze a^*

Für $\alpha = 0,05$ beträgt das Quantil $k_{1-\alpha} = 1,645$ der standardisierten Normalverteilung $\Phi(k_{1-\alpha})$. Damit ergibt sich eine Erkennungsgrenze für die Aktivität von

$$\begin{aligned} a^* &= k_{1-\alpha} \tilde{u}(0) \\ &= k_{1-\alpha} \cdot \sqrt{w^2 \left(\frac{n_0}{t_g t_0} + \frac{n_0}{t_0^2} \right)} \\ &= 0,612 \text{ kBq.} \end{aligned} \quad (5.16)$$

Das primäre Messergebnis a liegt über der Erkennungsgrenze a^* .

5.1.9 Berechnung der Nachweisgrenze $a^\#$

Für $\beta = 0,05$ beträgt $k_{1-\beta} = 1,645$. Damit ergibt sich eine iterativ berechnete Nachweisgrenze von

$$\begin{aligned} a^\# &= a^* + k_{1-\beta} \tilde{u}(a^\#) \\ &= a^* + k_{1-\beta} \sqrt{a^{\#2} \cdot u_{\text{rel}}^2(w) + w^2 \left(\frac{a^\#}{t_g w} + \frac{n_0}{t_g t_0} + \frac{n_0}{t_0^2} \right)} \\ &= 1,245 \text{ kBq.} \end{aligned} \quad (5.17)$$

Der Richtwert a_r liegt über der Nachweisgrenze $a^\#$.

5.1.10 Berechnung der unteren und oberen Vertrauensgrenzen a^{\triangleleft} und a^{\triangleright}

Da das primäre Messergebnis a über der Erkennungsgrenze a^* liegt, werden die Vertrauensgrenzen berechnet. Als untere und obere Vertrauensgrenze ergeben sich für die Aktivität des unbekanntes ^{137}Cs -Präparats

$$a^{\triangleleft} = a - k_p u(a) = 27,859 \text{ kBq} \tag{5.18}$$

und
$$a^{\triangleright} = a + k_q u(a) = 31,334 \text{ kBq} . \tag{5.19}$$

Die Quantile betragen dabei $k_p = 1,960$ und $k_q = 1,960$ mit den Wahrscheinlichkeiten $p = \kappa(1 - \gamma/2) = 0,975$ und $q = 1 - \kappa\gamma/2 = 0,975$ und dem Wert der standardisierten Normalverteilung $\kappa = \Phi(a / u(a)) = 1$.

5.1.11 Berechnung des besten Schätzwertes \hat{a} mit der Standardunsicherheit $u(\hat{a})$

Als bester Schätzwert \hat{a} für die Aktivität des unbekanntes ^{137}Cs -Präparats ergibt sich

$$\hat{a} = a + \frac{u(a) \cdot \exp\left(-a^2 / (2u^2(a))\right)}{\kappa \sqrt{2\pi}} = 29,596 \text{ kBq} . \tag{5.20}$$

Die zugehörige Standardunsicherheit $u(\hat{a})$ beträgt

$$u(\hat{a}) = \sqrt{u^2(a) - (\hat{a} - a)\hat{a}} = 0,887 \text{ kBq} . \tag{5.21}$$

5.1.12 Dokumentation

Tabelle 5.2: Vorgaben

Vorgewählte Parameter		Einheit	Berechnete Parameter					
α	0,05	1	$k_{1-\alpha}$	1,645	$a / u(a)$	33,381	$p(\kappa)$	0,975
β	0,05	1	$k_{1-\beta}$	1,645	$\kappa = \Phi(a / u(a))$	1	$q(\kappa)$	0,975
γ	0,05	1	$k_{1-\gamma/2}$	1,960			k_p	1,960
r_r	2	kBq					k_q	1,960

Tabelle 5.3: Auswertung der Messung

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	$u_{\text{rel}}(x_i)$	Typ
Kalibrierpräparat						
Messzeit des Nulleffekts	$t_{K,0}$	600		s		
Messzeit	t_K	600		s		

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	$u_{\text{rel}}(x_i)$	Typ
Anzahl der Nulleffektimpulse	$n_{K,0}$	1381	37,162	1	0,0269	A
Anzahl der Bruttoimpulse	$n_{K,g}$	4932	70,228	1	0,0142	A
Nulleffektzählrate	$r_{K,0}$	2,302	0,0619	s ⁻¹	0,0269	A
Bruttozählrate	$r_{K,g}$	8,220	0,117	s ⁻¹	0,0142	A
Nettozählrate	$r_{K,n}$	5,918	0,132	s ⁻¹	0,0224	A
Aktivität des Kalibrierpräparats	a_K	25,035	0,015	kBq	0,000599	B
Präparat						
Messzeit	t_0	600		s		
Bruttomesszeit	t_g	600		s		
Anzahl der Impulse	n_0	1394	37,336	1	0,0268	A
Anzahl der Bruttoimpulse	n_g	5592	74,780	1	0,0134	A
Nettozählrate	r_n	6,997	0,108	s ⁻¹		A
Kalibrierfaktor	w	4,230	0,0947	kBqs	0,00215	B
Aktivität	a	29,596	0,887	kBq		

Tabelle 5.4: Ergebnis und charakteristische Grenzen

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	$u_{\text{rel}}(x_i)$
Aktivität	a	29,596	0,887	kBq	0,0300
Erkennungsgrenze	a^*	0,612		kBq	
Nachweisgrenze	$a^\#$	1,245		kBq	
Untere Vertrauensgrenze	a^\triangleleft	27,859		kBq	
Obere Vertrauensgrenze	a^\triangleright	31,334		kBq	
Bester Schätzwert	\hat{a}	29,596	0,887	kBq	0,0300

5.1.13 Beurteilung

Das primäre Messergebnis a liegt über der Erkennungsgrenze a^* . Es wurde eine Aktivität erkannt.

Das Richtwert $a_r = 2$ kBq liegt über der Nachweisgrenze $a^\#$. Das Messverfahren ist als Nachweisverfahren für den Messzweck geeignet.

5.2 Ratemeter-Messung mit einem Geiger-Müller-Zählrohr

5.2.1 Einleitung

Mit einem Geiger-Müller-Zählrohr im Ratemeterbetrieb wird die Aktivität eines unbekanntes ^{137}Cs -Präparats ermittelt.

5.2.2 Aufgabenstellung

Für die Berechnung der Aktivität des unbekanntes ^{137}Cs -Präparats muss neben der Messung des Nulleffekts ein Kalibrierfaktor und die ihm zugeordnete Standardunsicherheit ermittelt werden. Dieses geschieht mit Hilfe eines ^{137}Cs -Kalibrierpräparates, das unter gleichen Bedingungen wie das unbekanntes Präparat vermessen wird.

Die Standardunsicherheiten werden nach GUM berechnet. Die charakteristischen Grenzen werden nach DIN ISO 11929 [DIN 2011] für die Aktivität eines unbekanntes ^{137}Cs -Präparats angegeben.

Es wird geprüft, ob das primäre Messergebnis über der Erkennungsgrenze liegt und eine Aktivität erkannt wird.

Der Richtwert $a_r = 2 \text{ kBq}$ wird mit der Nachweisgrenze verglichen, um zu prüfen, ob das Messverfahren für den Messzweck geeignet ist.

5.2.3 Modell der Auswertung und Standardunsicherheit

Mit dem Modell der Auswertung

$$A = (R_g - R_0) \cdot \frac{A_K}{R_{K,g} - R_{K,0}} = R_n \cdot W \quad (5.22)$$

lässt sich als Messgröße A die Aktivität des unbekanntes ^{137}Cs -Präparats bestimmen. Dabei sind:

R_0, r_0	Nulleffektzählrate [s^{-1}],
R_g, r_g	Bruttozählrate [s^{-1}],
A_K, a_K	Aktivität des Kalibrierpräparats [Bq],
$R_{K,0}, r_{K,0}$	Nulleffektzählrate bei der Messung des Kalibrierpräparats [s^{-1}],
$R_{K,g}, r_{K,g}$	Bruttozählrate des Kalibrierpräparats [s^{-1}],
$R_{K,n}, r_{K,n}$	Nettozählrate des Kalibrierpräparats [s^{-1}],
R_n, r_n	Nettozählrate des unbekanntes Präparats [s^{-1}],
T_0, t_0	Messzeit der Nulleffektmessung [s],

T_K, t_K	Messzeit der Bruttomessung des Kalibrierpräparats [s],
T_g, t_g	Messzeit der Bruttomessung [s],
τ_0	Zeitkonstante der Ratemetermessung bei der Nulleffektmessung [s],
τ_K	Zeitkonstante der Ratemetermessung bei der Messung des Kalibrierpräparats [s],
τ_g	Zeitkonstante der Ratemetermessung bei der Bruttozählung [s],
W, w	Kalibrierfaktor [Bq s],
$u(x)$	zugehörige Standardunsicherheit zum Wert x .

Es ergibt sich der Messwert a der Messgröße A mit

$$a = (r_g - r_0)w = r_n w . \quad (5.23)$$

Der Kalibrierfaktor w ist

$$w = \frac{a_K}{r_{K,g} - r_{K,0}} = \frac{a_K}{r_{K,n}} \quad (5.24)$$

mit einer relativen Standardunsicherheit von

$$u_{\text{rel}}(w) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(a_K) + u_{\text{rel}}^2(r_{K,n})} . \quad (5.25)$$

Die Standardunsicherheit $u(a)$ der Messgröße A zum Messwert a ergibt sich durch

$$\begin{aligned} u^2(a) &= r_n^2 u^2(w) + w^2 u^2(r_n) \\ &= a^2 u_{\text{rel}}^2(w) + w^2 \left(\frac{r_g}{2\tau_g} + \frac{r_0}{2\tau_0} \right) \end{aligned} \quad (5.26)$$

mit den Standardunsicherheiten

$$u(r_g) = \sqrt{\frac{r_g}{2\tau_g}} \quad \text{und} \quad u(r_0) = \sqrt{\frac{r_0}{2\tau_0}} \quad (5.27)$$

für Ratemetermessungen.

5.2.4 Vorbereitung der Eingangsdaten sowie Vorgaben

Die Wahrscheinlichkeiten der Entscheidungsfehler werden mit $\alpha = \beta = 5\%$ und das Vertrauensniveau mit $1 - \gamma = 95\%$ vorgegeben.

Die Aktivität des Kalibrierpräparats berechnet sich für den Tag der Messung zu $a_K = 25,035$ kBq mit einer Standardunsicherheit von $u(a_K) = 0,015$ kBq. Weitere Messdaten befinden sich in Tabelle 5.5.

Die Standardunsicherheiten der Messzeiten und der Zeitkonstanten werden vernachlässigt.

Tabelle 5.5: Eingabegröße und Messdaten

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	$u_{\text{rel}}(x_i)$	Typ
Kalibrierpräparat						
Messzeit des Nulleffekts	$t_{K,0}$	600		s		
Messzeit	t_K	600		s		
Zeitkonstante bei der Nulleffektmessung	$\tau_{K,0}$	60		s		
Zeitkonstante	τ_K	60		s		
Bruttozählrate	$r_{K,0}$	2,281	0,138	s ⁻¹	0,0604	A
Bruttozählrate	$r_{K,g}$	8,36	0,264	s ⁻¹	0,0316	A
Aktivität am Messtag	a_K	25,035	0,0150	kBq	0,000599	B
Präparat						
Messzeit	t_0	600		s		
Nulleffektzeitkonstante	τ_0	60		s		
Bruttomesszeit	t_g	600		s		
Bruttozeitkonstante	τ_g	60		s		
Nulleffektzählrate	r_0	2,323	0,139	s ⁻¹	0,0599	A
Bruttozählrate	r_g	9,732	0,0285	s ⁻¹	0,00293	A

5.2.5 Messung des Untergrundes

Die Messung des Nulleffekts bei der Messung des Kalibrierpräparats ergibt die Nulleffektzählrate $r_{K,0} = 2,281 \text{ s}^{-1}$. Die Standardunsicherheit ergibt sich zu

$$u(r_{K,0}) = \sqrt{\frac{r_{K,0}}{2\tau_{K,0}}} = \sqrt{\frac{2,281 \text{ s}^{-1}}{2 \cdot 60 \text{ s}}} = 0,139 \text{ s}^{-1}. \quad (5.28)$$

Die Messung des Nulleffekts bei der Messung des Präparats ergibt die Nulleffektzählrate $r_0 = 2,323 \text{ s}^{-1}$. Die Standardunsicherheit ergibt sich zu

$$u(r_0) = \sqrt{\frac{r_0}{2\tau_0}} = \sqrt{\frac{2,323 \text{ s}^{-1}}{2 \cdot 60 \text{ s}}} = 0,138 \text{ s}^{-1}. \quad (5.29)$$

5.2.6 Berechnung des primären Messergebnisses a mit der Standardunsicherheit $u(a)$

Für die Berechnung des primären Messergebnisses $a = r_n \cdot w$, die Aktivität des unbekanntes ¹³⁷Cs-Präparats, werden zunächst der Kalibrierfaktor w und die zugehörige Standardunsicherheit $u(w)$ bestimmt.

Der Kalibrierfaktor ergibt sich mit der Nettozählrate $r_{K,n} = r_{K,g} - r_0 = 6,080 \text{ s}^{-1}$ zu

$$w = \frac{a_K}{r_{K,n}} = \frac{25,03 \text{ kBq}}{6,080 \text{ s}^{-1}} = 4,118 \text{ kBqs.} \quad (5.30)$$

Über

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}^2(w) &= u_{\text{rel}}^2(a_K) + u_{\text{rel}}^2(r_{K,n}) \\ &= \frac{u^2(a_K)}{a_K^2} + \frac{1}{r_{K,n}^2} \left(u^2(r_{K,g}) + u^2(r_{K,0}) \right) \end{aligned} \quad (5.31)$$

ergeben sich die relative Standardunsicherheit $u_{\text{rel}}(w)$ und die Standardunsicherheit $u(w)$ des Kalibrierfaktors

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}(w) &= \sqrt{u_{\text{rel}}^2(w)} = 0,0490 \quad \text{und} \\ u(w) &= w \cdot u_{\text{rel}}(w) = 0,202 \text{ kBqs.} \end{aligned} \quad (5.32)$$

Das primäre Messergebnis a , die Aktivität des unbekanntes ^{137}Cs -Präparats, berechnet sich mit dem Kalibrierfaktor zu

$$a = (r_g - r_0)w = 30,507 \text{ kBq.} \quad (5.33)$$

Die Standardunsicherheit $u(a)$ ergibt sich zu

$$u(a) = \sqrt{r_n^2 \cdot u^2(w) + w^2 \left(\frac{r_g}{2\tau_g} - \frac{r_0}{2\tau_0} \right)} = 1,984 \text{ kBq.} \quad (5.34)$$

5.2.7 Berechnung der Standardunsicherheit $\tilde{u}(\tilde{a})$

Es ergibt sich die Standardunsicherheit $\tilde{u}(\tilde{a})$ als Funktion des wahren Wertes $\tilde{a} = \tilde{r}_n w = (r_g - r_0)w$

mit $r_g = \frac{\tilde{a}}{w} + r_0$ über

$$\begin{aligned} \tilde{u}^2(\tilde{a}) &= \tilde{r}_n^2 \cdot u^2(w) + w^2 \cdot u^2(\tilde{r}_n) \\ &= \tilde{a}^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(w) + w^2 \left(\frac{\tilde{a}/w + r_0}{2\tau_g} + \frac{r_0}{2\tau_0} \right). \end{aligned} \quad (5.35)$$

5.2.8 Berechnung der Erkennungsgrenze a^*

Für $\alpha = 0,05$ beträgt das Quantil $k_{1-\alpha} = 1,645$ der standardisierten Normalverteilung $\Phi(k_{1-\alpha})$. Damit ergibt sich eine Erkennungsgrenze für die Aktivität von

$$\begin{aligned} a^* &= k_{1-\alpha} \tilde{u}(0) \\ &= k_{1-\alpha} \cdot \sqrt{w^2 \left(\frac{r_0}{2\tau_g} + \frac{r_0}{2\tau_0} \right)} \\ &= 1,333 \text{ kBq.} \end{aligned} \quad (5.36)$$

Das primäre Messergebnis a liegt über der Erkennungsgrenze a^* .

5.2.9 Berechnung der Nachweisgrenze $a^\#$

Für $\beta = 0,05$ beträgt $k_{1-\beta} = 1,645$. Damit ergibt sich eine iterativ berechnete Nachweisgrenze von

$$\begin{aligned} a^\# &= a^* + k_{1-\beta} \tilde{u}(a^\#) \\ &= a^* + k_{1-\beta} \sqrt{a^{\#2} \cdot u_{\text{rel}}^2(w) + w^2 \left(\frac{a^\#}{2w\tau_g} + \frac{r_0}{2\tau_g} + \frac{r_0}{2\tau_0} \right)} \\ &= 2,776 \text{ kBq.} \end{aligned} \quad (5.37)$$

Der Richtwert a_r liegt unter der Nachweisgrenze $a^\#$.

5.2.10 Berechnung der unteren und oberen Vertrauensgrenzen a^\triangleleft und a^\triangleright

Da das primäre Messergebnis a über der Erkennungsgrenze a^* liegt, werden die Vertrauensgrenzen berechnet. Als untere und obere Vertrauensgrenze ergeben sich für die Aktivität des unbekanntem ^{137}Cs -Präparats

$$a^\triangleleft = a - k_p u(a) = 26,619 \text{ kBq} \quad (5.38)$$

und
$$a^\triangleright = a + k_q u(a) = 34,396 \text{ kBq.} \quad (5.39)$$

Die Quantile betragen $k_p = 1,960$ und $k_q = 1,960$ mit den Wahrscheinlichkeiten $p = \kappa(1-\gamma/2) = 0,975$ und $q = 1-\kappa\gamma/2 = 0,975$ und dem Wert der standardisierten Normalverteilung $\kappa = \Phi(a/u(a)) = 0,999$.

5.2.11 Berechnung des besten Schätzwertes \hat{a} mit der Standardunsicherheit $u(\hat{a})$

Als bester Schätzwert \hat{a} für die Aktivität des unbekanntes ^{137}Cs -Präparats ergibt sich

$$\hat{a} = a + \frac{u(a) \cdot \exp\left(-a^2 / (2u^2(a))\right)}{\kappa \sqrt{2\pi}} = 30,507 \text{ kBq.} \quad (5.40)$$

Die zugehörige Standardunsicherheit beträgt

$$u(\hat{a}) = \sqrt{u^2(a) - (\hat{a} - a)\hat{a}} = 1,984 \text{ kBq.} \quad (5.41)$$

5.2.12 Dokumentation

Tabelle 5.6: Vorgaben

Vorgewählte Parameter		Einheit	Berechnete Parameter					
α	0,05	1	$k_{1-\alpha}$	1,645	$a / u(a)$	15,337	$p(\kappa)$	0,975
β	0,05	1	$k_{1-\beta}$	1,645	$\kappa = \Phi(a / u(a))$	1	$q(\kappa)$	0,975
γ	0,05	1	$k_{1-\gamma/2}$	1,960			k_p	1,960
r_r	2	kBq					k_q	1,960

Tabelle 5.7: Auswertung der Messung

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	$u_{\text{rel}}(x_i)$	Typ
Kalibrierpräparat						
Messzeit des Nulleffekts	$t_{K,0}$	600		s		
Messzeit	t_K	600		s		
Zeitkonstante bei der Nulleffektmessung	$\tau_{K,0}$	60		s		
Zeitkonstante	τ_K	60		s		
Bruttozählrate	$r_{K,0}$	2,281	0,138	s ⁻¹	0,0604	A
Bruttozählrate	$r_{K,g}$	8,36	0,264	s ⁻¹	0,0316	A
Nettozählrate	$r_{K,n}$	6,080	0,298	s ⁻¹	0,0490	A
Aktivität am Messtag	a_K	25,035	0,0150	kBq	0,000599	B
Präparat						
Messzeit	t_0	600		s		
Nulleffektzeitkonstante	τ_0	60		s		
Bruttomesszeit	t_g	600		s		
Bruttozeitkonstante	τ_g	60		s		
Nulleffektzählrate	r_0	2,323	0,139	s ⁻¹	0,0599	A
Bruttozählrate	r_g	9,732	0,0285	s ⁻¹	0,00293	A
Nettozählrate	r_n	7,409	0,317	s ⁻¹	0,0428	A

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	$u_{\text{rel}}(x_i)$	Typ
Kalibrierfaktor	w	4,118	0,202	kBq s	0,0490	B
Aktivität	a	30,507	1,984	kBq	0,0650	

Tabelle 5.8: Ergebnis und charakteristische Grenzen

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	$u_{\text{rel}}(x_i)$
Aktivität	a	30,717	2,008	kBq	0,0654
Erkennungsgrenze	a^*	1,342		kBq	
Nachweisgrenze	$a^\#$	2,796		kBq	
Untere Vertrauensgrenze	a^{\triangleleft}	26,782		kBq	
Obere Vertrauensgrenze	a^{\triangleright}	34,653		kBq	
Bester Schätzwert	\hat{a}	30,717	2,008	kBq	0,0654

5.2.13 Beurteilung

Das primäre Messergebnis a liegt über der Erkennungsgrenze a^* . Es wurde eine Aktivität erkannt.

Das Richtwert a_r liegt unter der Nachweisgrenze $a^\#$. Das Messverfahren ist nicht als Nachweisverfahren für den Messzweck geeignet.

6 Umweltüberwachung

In diesem Kapitel werden Anwendungsbeispiele aus der Umweltüberwachung behandelt. In Abschnitt 6.1 wird die Überwachung der Aktivitätskonzentration von ^{90}Sr in Kuhmilch behandelt, wie sie in [FS 2003] beschrieben wird. Bei dem Modell der Auswertung tritt zum ersten Mal ein komplex zu berechnender Kalibrierfaktor w auf, bei dem die Ermittlung der Standardunsicherheit $u(w)$ die Berechnung der Sensitivitätskoeffizienten erfordert.

Die Abschnitte 6.2 und 6.3 behandeln die Ermittlung der Aktivitätskonzentrationen von ^{89}Sr und ^{90}Sr in einer Probe Modellwasser. Zur Ermittlung der Aktivitätskonzentration von ^{89}Sr in Abschnitt 6.2 wird ein zweigeteiltes Modell der Auswertung aufgestellt. Es treten zwei Kalibrierfaktoren w_1 und w_2 auf, deren Standardunsicherheiten $u(w_1)$ und $u(w_2)$ über die jeweiligen Sensitivitätskoeffizienten getrennt voneinander berechnet werden können. In Abschnitt 6.3 erfolgt die Ermittlung der Aktivitätskonzentration von ^{90}Sr über ein übliches Modell der Auswertung.

6.1 Überwachung der Strontium-90-Aktivitätskonzentration von Kuhmilch

6.1.1 Einleitung

Die Messung der Aktivitätskonzentration von ^{90}Sr in Kuhmilch ist eine Überwachungsmaßnahme in der Umgebung einer kerntechnischen Anlage. Da sich ^{90}Sr im menschlichen Organismus ähnlich wie Kalzium verhält, wird es nach Aufnahme in den Körper besonders in den Knochen gespeichert. Weil Milch und Milchprodukte Bestandteile der Ernährung von Kindern und Erwachsenen sind, ist es wichtig, eine Belastung dieser Produkte im frühesten Stadium zu erkennen.

Im Gegensatz zur Aktivitätskonzentration von ^{90}Sr wird eine Messung der Aktivitätskonzentration von ^{89}Sr in Kuhmilch im regulären Betrieb einer Anlage nach [BMU 2006c] nicht gefordert.

6.1.2 Aufgabenstellung

Bei dem angewendeten Messverfahren nach [FS 2003] wird die Kuhmilch nach einer Gefriertrocknung bei 600°C geglüht und ihre Asche in Salzsäure aufgelöst. In einem ersten Durchlauf wird das ^{90}Sr zuerst von anderen Erdalkalimetallen und von ^{90}Y auf einem Kationenaustauschharz in komplexbildendem Milieu abgetrennt (t_1). Nachdem sich ein $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ -Gleichgewicht eingestellt hat, wird auf einer kleinen Säule das Yttrium vom Strontium abgetrennt (t_2), als Yttriumoxalat gefällt und die Zählrate gemessen (t_Y). Daraus wird die Konzentration von ^{90}Sr in der Kuhmilch berechnet. Die für die

Rechnung benötigte Strontium-Ausbeute wird über eine Atomabsorption ermittelt und die Ausbeute von Yttrium über eine photometrische Titration.

Die Standardunsicherheiten werden nach GUM [JCGM 2008a] berechnet. Die charakteristischen Grenzen werden nach DIN ISO 11929 [DIN 2011] für die Aktivitätskonzentration von ^{90}Sr berechnet.

Es wird geprüft, ob das primäre Messergebnis über der Erkennungsgrenze liegt und eine Aktivitätskonzentration von ^{90}Sr in der Kuhmilch erkannt wird.

Der Richtwert für die Aktivitätskonzentration von Kuhmilch wird [BMU 2006a] oder [BMU 2006b] entnommen. Er beträgt $c_r = 0,02 \text{ BqL}^{-1}$ und ist im Anschluss mit der Nachweisgrenze zu vergleichen.

6.1.3 Modell der Auswertung und Standardunsicherheit

Es ergibt sich das Modell der Auswertung

$$C = (R_b - R_0)W = R_Y W \quad (6.1)$$

mit dem Kalibrierfaktor

$$W = \frac{e^{\lambda_Y(T_Y - T_2)} P}{M E_Y H_{\text{Sr}} H_Y \left(e^{-\lambda_{\text{Sr}}(T_1 - T_p)} \right) \left(1 - e^{-\lambda_Y(T_2 - T_1)} \right)}. \quad (6.2)$$

Die Messgröße C ist die Aktivitätskonzentration von ^{90}Sr in der Frischmilch zur Zeit der Probenahme. Weiter sind:

R_Y, r_Y	Nettozählrate des ^{90}Y zum mittleren Zeitpunkt t_Y der Messung [s^{-1}],
R_b, r_b	Bruttozählrate des ^{90}Y zum mittleren Zeitpunkt t_Y der Messung [s^{-1}],
R_0, r_0	Nulleffektzählrate [s^{-1}],
T_0, t_0	Dauer der Nulleffektmessung [s],
T_b, t_b	Dauer der Probenmessung [s],
T_p, t_p	Zeitpunkt der Probennahme [s],
T_1, t_1	Zeitpunkt der ersten Y-Abtrennung [s],
T_2, t_2	Zeitpunkt der zweiten Y-Abtrennung [s],
T_Y, t_Y	mittlerer Zeitpunkt der ^{90}Y -Messung [s],
E_Y, ε_Y	Zählausbeute von ^{90}Y [$\text{Bq}^{-1} \text{s}^{-1}$],
$\lambda_{\text{Sr}}, \lambda_{\text{Sr}}$	Zerfallskonstante von ^{90}Sr [s^{-1}],
λ_Y, λ_Y	Zerfallskonstante von ^{90}Y [s^{-1}],
$H_{\text{Sr}}, \eta_{\text{Sr}}$	relative chemische Ausbeute [1],
H_Y, η_Y	relative chemische Ausbeute [1],

M, m	Trockenmilcheinwaage [g],
P, ρ	Trockenmilchanteil der Frischmilch [g L^{-1}],
W, w	Kalibrierfaktor [Bq s L^{-1}],
$u(x)$	zugehörige Standardunsicherheit zum Wert x .

Es ergibt sich der Messwert c der Messgröße C mit

$$c = (r_b - r_0)w = r_Y w. \quad (6.3)$$

Die Standardunsicherheit $u(c)$ der Messgröße C zum Messwert c ergibt sich über

$$\begin{aligned} u^2(c) &= r_Y^2 \cdot u^2(w) + w^2 \cdot u^2(r_Y) \\ &= c^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(w) + w^2 \cdot \left(\frac{r_b}{t_b} + \frac{r_0}{t_0} \right). \end{aligned} \quad (6.4)$$

Der Kalibrierfaktor w ist

$$w = \frac{e^{\lambda_Y(t_Y - t_2)} \rho}{m \varepsilon_Y \eta_{\text{Sr}} \eta_Y \left(e^{-\lambda_{\text{Sr}}(t_1 - t_p)} \right) \left(1 - e^{-\lambda_Y(t_2 - t_1)} \right)} \quad (6.5)$$

mit der Standardunsicherheit $u(w)$, die sich mit den Sensitivitätskoeffizienten $\partial w / \partial x_i$ ergibt über

$$u^2(w) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial w}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i). \quad (6.6)$$

6.1.4 Vorbereitung der Eingangsdaten sowie Vorgaben

Die Wahrscheinlichkeiten der Entscheidungsfehler werden mit $\alpha = \beta = 5\%$ und das Vertrauensniveau mit $1 - \gamma = 95\%$ vorgegeben.

Die Zählausbeute von Yttrium wird durch eine Abtrennung von ^{90}Y aus einer $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ -Standardlösung ermittelt. Bei der Kalibrierung setzt sich die Standardunsicherheit aus mehreren Unsicherheitsquellen zusammen: Ausbeutebestimmung von ^{90}Y (ca. 1%), Eichung der Standardlösung (unter 1%), Wägen und Pipettieren (ca. 1%) und zählstatistische Standardunsicherheit (1 bis 1,5%). Die Standardunsicherheit der Kalibrierung beträgt insgesamt 2 bis 3%. Es wird hier für die Zählausbeute von ^{90}Y eine relative Standardunsicherheit von $u_{\text{rel}}(\varepsilon_Y) = 0,03$ angenommen.

Die durch Probenbehandlung und Abtrennung von ^{90}Y verursachte Standardunsicherheit geht in die chemischen Ausbeuten von ^{90}Y und ^{90}Sr mit ein. Die wichtigsten Unsicherheitsquellen sind dabei die Ausbeutebestimmung von Strontium durch AAS (ca. 1%), die Ausbeutebestimmung von Yttrium durch

photometrische Titration (ca. 1%) und Wägen und Pipettieren (zusammen ca. 3%). Damit ergibt sich eine Standardunsicherheit der Probenbehandlung von 4 bis 5%. Für die chemischen Ausbeuten von ^{90}Sr und ^{90}Y wird hier eine relative Standardunsicherheit von jeweils $u_{\text{rel}}(\eta) = 0,05$ angenommen.

Die Standardunsicherheiten der Zerfallskonstanten und der Zeiten werden vernachlässigt.

Weitere Daten befinden sich in Tabelle 6.1.

Tabelle 6.1: Eingabegrößen und Messdaten

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	Typ	$u_{\text{rel}}(x_i)$
Messzeit des Nulleffektes	t_0	100000		s		
Messzeit von ^{90}Y	t_b	14400		s		
Zeitpunkt der Probenentnahme	t_p	0		s		
Zeitpunkt der ersten ^{90}Y Abtrennung	t_1	3016800		s		
Zeitpunkt der zweiten ^{90}Y Abtrennung	t_2	3970800		s		
Zeitpunkt der ^{90}Y -Einzelmessung	t_Y	3992400		s		
Zählrate von ^{90}Y bei t_Y	r_b	0,056	0,00197	s^{-1}	A	0,0352
Nulleffektzählrate	r_0	0,0044	0,00021	s^{-1}	A	0,0477
Trockenmilcheinwaage	m	90	2,7	g	B	0,03
Trockenmilchanteil der Frischmilch	ρ	129	3,87	gL^{-1}	B	0,03
Chemische Ausbeute von Strontium	η_{Sr}	0,98	0,049	1	B	0,05
Chemische Ausbeute von Yttrium	η_Y	0,89	0,0445	1	B	0,05
Zählausbeute von ^{90}Y	ε_Y	0,475	0,0143	1	B	0,03
Zerfallskonstante von ^{90}Sr	λ_{Sr}	$7,605 \cdot 10^{-10}$		s^{-1}		
Zerfallskonstante von ^{90}Y	λ_Y	$3,006 \cdot 10^{-6}$		s^{-1}		

6.1.5 Messung des Untergrundes

Die Messung des Nulleffekts ergibt eine Zählrate von

$$r_0 = 0,0044 \text{ s}^{-1}. \quad (6.7)$$

Die Standardunsicherheit beträgt bei einer Messzeit von $t_0 = 100000 \text{ s}^{-1}$

$$u(r_0) = \sqrt{\frac{r_0}{t_0}} = \sqrt{\frac{0,0044 \text{ s}^{-1}}{100000 \text{ s}}} = 0,00021 \text{ s}^{-1}. \quad (6.8)$$

6.1.6 Berechnung des primären Messergebnisses c mit der Standardunsicherheit $u(c)$

Für die Berechnung des primären Messergebnisses $c = r_Y w$, der Aktivitätskonzentration des ^{90}Sr in der Probe, werden zunächst der Kalibrierfaktor w und die zugeordnete Standardunsicherheit $u(w)$ bestimmt.

Der Kalibrierfaktor w ergibt sich zu

$$w = \frac{e^{\lambda_Y(t_Y-t_2)} \rho}{m \varepsilon_Y \eta_{\text{Sr}} \eta_Y \left(e^{-\lambda_{\text{Sr}}(t_1-t_p)} \right) \left(1 - e^{-\lambda_Y(t_2-t_1)} \right)} \quad (6.9)$$

$$= 3,923 \text{ L}^{-1}.$$

Die für die Standardunsicherheit $u(w)$ benötigten Sensitivitätskoeffizienten $\partial w / \partial x_i$ ergeben sich zu

$$\frac{\partial w}{\partial \varepsilon_Y} = -\frac{w}{\varepsilon_Y} = -8,259 \text{ L}^{-1}, \quad (6.10)$$

$$\frac{\partial w}{\partial \rho} = \frac{w}{\rho} = 0,0304 \text{ g}^{-1}, \quad (6.11)$$

$$\frac{\partial w}{\partial m} = -\frac{w}{m} = -0,0436 \text{ g}^{-1} \text{ L}^{-1}, \quad (6.12)$$

$$\frac{\partial w}{\partial \eta_{\text{Sr}}} = -\frac{w}{\eta_{\text{Sr}}} = -4,0033 \text{ L}^{-1}, \quad (6.13)$$

$$\frac{\partial w}{\partial \eta_Y} = -\frac{w}{\eta_Y} = -4,408 \text{ L}^{-1}. \quad (6.14)$$

Die Standardabweichung $u(w)$ ergibt sich mit

$$u^2(w) = \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial w}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) \quad (6.15)$$

$$= 0,119 \text{ L}^{-2}$$

zu

$$u(w) = 0,344 \text{ L}^{-1}. \quad (6.16)$$

Mit dem Kalibrierfaktor w beträgt das primäre Messergebnis c , die Aktivitätskonzentration des ^{90}Sr ,

$$c = (r_b - r_0) \cdot w = 0,202 \frac{\text{Bq}}{\text{L}} \quad (6.17)$$

mit der Standardunsicherheit

$$u(c) = \sqrt{r_Y^2 \cdot u^2(w) + w^2 \left(\frac{r_b}{t_b} + \frac{r_0}{t_0} \right)} = 0,0194 \frac{\text{Bq}}{\text{L}}. \quad (6.18)$$

Tabelle 6.2: Sensitivitätskoeffizienten und Standardunsicherheiten

Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	$\frac{\partial w}{\partial x_i}$	Einheit	$\frac{\partial w}{\partial x_i} u(x_i)$	Einheit
t_0	100000		s				
t_b	14400		s				
t_p	0		s				
t_1	3016800		s				
t_2	3970800		s				
t_Y	3992400		s				
r_b	0,0560	0,00197	s ⁻¹				
r_0	0,0044	0,00021	s ⁻¹				
r_Y	0,0516	0,00198	s ⁻¹				
m	90	2,7	g	-0,0436	g ⁻¹ L ⁻¹	-0,118	L ⁻¹
ρ	129	3,87	gL ⁻¹	0,0304	g ⁻¹	0,118	L ⁻¹
η_{Sr}	0,98	0,049	1	-4,0033	L ⁻¹	0,196	L ⁻¹
η_Y	0,89	0,0445	1	-4,4081	L ⁻¹	-0,196	L ⁻¹
ε_Y	0,475	0,0143	1	-8,259	L ⁻¹	-0,118	L ⁻¹
λ_{Sr}	$7,605 \cdot 10^{-10}$		s ⁻¹				
λ_Y	$3,006 \cdot 10^{-6}$		s ⁻¹				
c	0,2024	0,01939	BqL				

6.1.7 Berechnung der Standardunsicherheit $\tilde{u}(\tilde{c})$

Die Standardunsicherheit $\tilde{u}(\tilde{c})$ als Funktion des wahren Wertes $\tilde{c} = \tilde{r}_Y w = (r_b - r_0) \cdot w$ ergibt sich mit

$$r_b = \frac{\tilde{c}}{w} + r_0 \text{ zu}$$

$$\begin{aligned} \tilde{u}^2(\tilde{c}) &= \tilde{r}_Y^2 \cdot u^2(w) + w^2 \cdot u^2(\tilde{r}_Y) \\ &= \tilde{c}^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(w) + w^2 \left(\frac{\tilde{c}}{t_b w} + \frac{r_0}{t_b} + \frac{r_0}{t_0} \right). \end{aligned} \quad (6.19)$$

6.1.8 Berechnung der Erkennungsgrenze c^*

Für $\alpha = 0,05$ beträgt das Quantil $k_{1-\alpha} = 1,645$ der standardisierten Normalverteilung $\Phi(k_{1-\alpha})$. Damit ergibt sich eine Erkennungsgrenze für die Aktivitätskonzentration von

$$\begin{aligned} c^* &= k_{1-\alpha} \tilde{u}(0) \\ &= k_{1-\alpha} \cdot \sqrt{w^2 \left(\frac{r_0}{t_b} + \frac{r_0}{t_0} \right)} \\ &= 0,00382 \frac{\text{Bq}}{\text{L}}. \end{aligned} \quad (6.20)$$

Das primäre Messergebnis c liegt über der Erkennungsgrenze c^* .

6.1.9 Berechnung der Nachweisgrenze $c^\#$

Für $\beta = 0,05$ beträgt $k_{1-\beta} = 1,645$. Damit ergibt sich eine iterativ berechnete Nachweisgrenze von

$$\begin{aligned} c^\# &= c^* + k_{1-\beta} \tilde{u}(c^\#) \\ &= c^* + k_{1-\beta} \sqrt{c^{\#2} \cdot u_{\text{rel}}^2(w) + w^2 \left(\frac{c^\#}{t_b w} + \frac{r_0}{t_b} + \frac{r_0}{t_0} \right)} \\ &= 0,00855 \frac{\text{Bq}}{\text{L}}. \end{aligned} \quad (6.21)$$

Der Richtwert c_r liegt über der Nachweisgrenze $c^\#$.

6.1.10 Berechnung der unteren und oberen Vertrauensgrenze c^\triangleleft und c^\triangleright

Da das primäre Messergebnis c über der Erkennungsgrenze c^* liegt, werden die Vertrauensgrenzen berechnet. Als untere und obere Vertrauensgrenze ergeben sich für die Aktivitätskonzentration

$$c^\triangleleft = c - k_p u(c) = 0,164 \frac{\text{Bq}}{\text{L}} \quad (6.22)$$

und

$$c^\triangleright = c + k_q u(c) = 0,24 \frac{\text{Bq}}{\text{L}}. \quad (6.23)$$

Die Quantile betragen dabei $k_p = 1,960$ und $k_q = 1,960$ mit den Wahrscheinlichkeiten $p = \kappa(1-\gamma/2) = 0,975$ und $q = 1 - \kappa\gamma/2 = 0,975$ und dem Wert der standardisierten Normalverteilung $\kappa = \Phi(c / u(c)) = 1$.

6.1.11 Berechnung des besten Schätzwertes \hat{c} mit der Standardunsicherheit $u(\hat{c})$

Als bester Schätzwert \hat{c} für die Aktivitätskonzentration von ^{90}Sr in Kuhmilch ergibt sich

$$\hat{c} = c + \frac{u(c) \cdot \exp\left(-c^2 / (2u^2(c))\right)}{\kappa \sqrt{2\pi}} = 0,202 \frac{\text{Bq}}{\text{L}}. \quad (6.24)$$

Die zugehörige Standardunsicherheit beträgt

$$u(\hat{c}) = \sqrt{u^2(c) - (\hat{c} - c)\hat{c}} = 0,0194 \frac{\text{Bq}}{\text{L}}. \quad (6.25)$$

6.1.12 Dokumentation

Tabelle 6.3: Vorgaben

Vorgewählte Parameter		Einheit	Berechnete Parameter					
α	0,05	1	$k_{1-\alpha}$	1,645	$c/u(c)$	10,434	$p(\kappa)$	0,975
β	0,05	1	$k_{1-\beta}$	1,645	$\kappa = \Phi(c/u(c))$	1	$q(\kappa)$	0,975
γ	0,05	1	$k_{1-\gamma/2}$	1,960			k_p	1,960
Richtwert	0,02	Bq L^{-1}					k_q	1,960

Tabelle 6.4: Auswertung der Messung

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	$u_{\text{rel}}(x_i)$
Messzeit des Nulleffektes	t_0	100000		s	
Messzeit von ^{90}Y	t_b	14400		s	
Zeitpunkt der Probenentnahme	t_p	0		s	
Zeitpunkt der ersten ^{90}Y Abtrennung	t_1	3016800		s	
Zeitpunkt der zweiten ^{90}Y Abtrennung	t_2	3970800		s	
Zeitpunkt der ^{90}Y -Einzelmessung	t_Y	3992400		s	
Zählrate von ^{90}Y bei t_Y	r_b	0,056	0,00197	s^{-1}	0,0352
Nulleffektzählrate	r_0	0,0044	0,00021	s^{-1}	0,0477
Nettozählrate	r_Y	0,0516	0,00198	s^{-1}	0,0384
Trockenmilcheinwaage	m	90	2,7	g	0,03
Trockenmilchanteil der Frischmilch	ρ	129	3,87	g L^{-1}	0,03
Chemische Ausbeute von Strontium	η_{Sr}	0,98	0,049	1	0,05
Chemische Ausbeute von Yttrium	η_Y	0,89	0,0445	1	0,05
Zählausbeute von ^{90}Y	ε_Y	0,475	0,0143	1	0,03
Zerfallskonstante von ^{90}Sr	λ_{Sr}	$7,605 \cdot 10^{-10}$		s^{-1}	
Zerfallskonstante von ^{90}Y	λ_Y	$3,006 \cdot 10^{-6}$		s^{-1}	
Kalibrierfaktor	w	3,923	0,344	L^{-1}	0,0877
Aktivitätskonzentration von ^{90}Sr	c	0,202	0,0194	Bq L^{-1}	0,0958

6.2 Ermittlung der Aktivitätskonzentration von Strontium-89 und Strontium-90
 Teil 1: Berechnung der Aktivitätskonzentration von Strontium-89

Tabelle 6.5: Ergebnis und charakteristische Grenzen

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	$u_{\text{rel}}(x_i)$
Aktivitätskonzentration von ^{90}Sr	c	0,202	0,0194	Bq L^{-1}	0,0958
Erkennungsgrenze	c^*	0,00382		Bq L^{-1}	
Nachweisgrenze	$c^\#$	0,00855		Bq L^{-1}	
Untere Vertrauensgrenze	$c^<$	0,164		Bq L^{-1}	
Obere Vertrauensgrenze	$c^>$	0,240		Bq L^{-1}	
Bester Schätzwert	\hat{c}	0,202	0,0194	Bq L^{-1}	0,0958

6.1.13 Beurteilung

Das primäre Messergebnis c liegt über der Erkennungsgrenze c^* . Es wurde eine Aktivitätskonzentration von ^{90}Sr erkannt.

Der Richtwert $c_r = 0,02 \text{ Bq L}^{-1}$ liegt über der Nachweisgrenze $c^\# = 0,00855 \text{ Bq L}^{-1}$. Das Messverfahren ist als Nachweisverfahren für den Messzweck geeignet.

Die Dokumentation und Berichterstattung erfolgt gemäß [FS 2010].

6.2 Ermittlung der Aktivitätskonzentration von Strontium-89 und Strontium-90 Teil 1: Berechnung der Aktivitätskonzentration von Strontium-89

Die Abschnitte 6.2 und 6.3 behandeln die Ermittlung der Aktivitätskonzentration von ^{89}Sr und ^{90}Sr in einer Umweltprobe in Anlehnung an [FS 2008]. Die Relevanz der Bestimmung dieser Radionuklide mit den modernen Routine- und Schnellmethoden bei der Umweltüberwachung und das genaue Messverfahren dazu werden dort sinngemäß wie folgt beschrieben.

Bei einer Kernspaltung werden ^{89}Sr und ^{90}Sr mit einer ähnlichen Ausbeute erzeugt. Jedoch führen ihre unterschiedlichen Halbwertszeiten von $T_{1/2,\text{Sr}89} = 50,5 \text{ d}$ und $T_{1/2,\text{Sr}90} = 28,4 \text{ a}$ dazu, dass in Kernbrennstäben mittleren Abbrandes die ^{89}Sr -Aktivität ungefähr 25-30 Mal so groß ist wie die ^{90}Sr -Aktivität. Kommt es zu einer Freisetzung von Kernmaterial in die Umwelt, kann in den ersten Wochen und Monaten die Aktivität des ^{89}Sr die Aktivität des ^{90}Sr in Umwelt- und Nahrungsmittelproben deutlich übersteigen. Für eine Ermittlung der Strahlenexposition der Menschen ist eine genaue Unterscheidung der Aktivitätskonzentrationen dieser beiden Radionuklide notwendig, weil ihre Dosiskoeffizienten unterschiedlich sind.

^{89}Sr , ^{90}Sr und das Tochternuklid ^{90}Y sind fast reine β -Strahler. Um eine nuklidspezifische Messung durchführen zu können, ist eine Abtrennung der reinen Nuklide von der Probe nötig. Denn ihre β -Energiespektren sind zu breit für eine eindeutige Charakterisierung, sofern noch andere Radionuklide in der Probe vorhanden sind.

Bei der Messung mit einem Proportionalzählrohr werden ^{89}Sr , ^{90}Sr und ^{90}Y vorerst nicht unterschieden, da ausschließlich die Anzahl der Impulse gemessen wird, ohne sie einem Radionuklid zuzuweisen. Eine Messung muss daher in mehreren Etappen stattfinden, um sowohl die Zählrate des ^{89}Sr als auch die des ^{90}Sr bzw. ^{90}Y eindeutig zu erhalten. Dafür wird das säkulare Gleichgewicht ausgenutzt, das sich zwischen den Aktivitäten des kurzlebigen Tochternuklids ^{90}Y und des langlebigeren Mutternuklids ^{90}Sr einstellt.

Zuerst wird das Strontium als Strontiumcarbonat vom Rest der Ausgangsprobe getrennt (t_3) und diese neue Probe mit einem Proportionalzählrohr zum Zeitpunkt t_2 gemessen ($r_{b,\text{Sr}}$). Nach einiger Zeit wird die nachgebildete Tochter ^{90}Y aus der Probe als Yttriumoxalat gefällt (t_4) und mit einem Proportionalzählrohr zum Zeitpunkt t_5 gemessen ($r_{b,\text{Y}}$). Unter Berücksichtigung der vergangenen Zeit zwischen der ersten und der zweiten Trennung und damit dem Grad der Einstellung des Gleichgewichts zwischen ^{90}Sr und ^{90}Y kann die Zählrate des Mutternuklids berechnet werden ($r_{n,\text{Sr}^{90}}$). Die Zählrate des ^{89}Sr berechnet sich im Anschluss an beide Messungen, indem von der zuerst gemessenen Zählrate ($r_{b,\text{Sr}}$) die später gemessenen und berechneten Zählraten des ^{90}Sr , ^{90}Y und des Nulleffekts abgezogen werden. Unter Berücksichtigung aller Nachweiswahrscheinlichkeiten und chemischen Ausbeuten können aus den Zählraten für ^{89}Sr und ^{90}Sr die jeweiligen Aktivitätskonzentrationen berechnet werden.

In Abschnitt 6.2 soll zuerst die Aktivitätskonzentration von ^{89}Sr in einer Probe berechnet werden. In Abschnitt 6.3 folgt die Berechnung der Aktivitätskonzentration des ^{90}Sr in der gleichen Probe.

6.2.1 Einleitung

Eine Probe Modellwasser mit ^{90}Sr und ^{89}Sr soll auf die ^{89}Sr -Aktivitätskonzentration untersucht werden.

6.2.2 Aufgabenstellung

Nach der Messanleitung in [FS 2008] wird zuerst das Strontium aus der Probe als Strontiumcarbonat (SrCO_3) gefällt (t_3) und die Zählrate mit einem Proportionalzählrohr zum Zeitpunkt t_2 gemessen ($r_{b,\text{Sr}}$). Anschließend wird ^{90}Y als Yttriumoxalat gefällt (t_4) und die Zählrate zum Zeitpunkt t_5

gemessen ($r_{b,Y}$). Unter Bezugnahme der Zerfallskorrekturen, Nachweiswahrscheinlichkeiten und chemischen Ausbeuten werden die Zählrate und die Aktivitätskonzentration des ^{89}Sr ermittelt.

Die Standardunsicherheiten werden nach GUM [JCGM 2008a] berechnet. Die charakteristischen Grenzen werden nach DIN ISO 11929 [DIN 2011] für die Aktivitätskonzentration des ^{89}Sr in der Probe angegeben, nicht für die berechnete Nettozählrate des ^{89}Sr .

Eine Überwachung auf ^{89}Sr ist lediglich im IMIS-Intensivbetrieb [BMU 2006a] notwendig. Der dort angegebene Richtwert für eine $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$ -Überwachung beträgt 1BqL^{-1} für Trink- und Oberflächenwasser und wird im Anschluss mit der erhaltenen Nachweisgrenze verglichen, um zu überprüfen, ob das Messverfahren für den Messzweck geeignet ist.

6.2.3 Modell der Auswertung und Standardunsicherheit

Mit der zu berechnenden Nettozählrate für eine ^{89}Sr -Messung

$$\begin{aligned} R_{n,89} &= R_{n,\text{Sr}} - R_{n,Y}W_1 \\ &= (R_{b,\text{Sr}} - R_{0,\text{Sr}}) - (R_{b,Y} - R_{0,Y})W_1 \end{aligned} \quad (6.26)$$

und dem ersten Kalibrierfaktor

$$W_1 = \frac{E_{\text{Sr90}} + \frac{A_Y E_Y}{A_Y - A_{\text{Sr90}}} \left(e^{-A_{\text{Sr90}}(T_2 - T_3 - T_c/2)} - e^{-A_Y(T_2 - T_3 - T_c/2)} \right)}{E_Y H_Y e^{-A_Y(T_5 - T_4 - T_Y/2)} \left(1 - e^{-A_Y(T_4 - T_3)} \right)} \quad (6.27)$$

ergibt sich das Modell der Auswertung

$$\begin{aligned} A_{V,89} &= R_{n,89}W_2 \\ &= (R_{n,\text{Sr}} - R_{n,Y}W_1)W_2 \\ &= (R_{b,\text{Sr}} - R_0)W_2 - (R_{b,Y} - R_0)W_1W_2 \end{aligned} \quad (6.28)$$

mit dem zweiten Kalibrierfaktor

$$W_2 = \frac{e^{A_{\text{Sr89}}(T_2 - T_1)}}{H_{\text{Sr}} E_{\text{Sr89}} V} \quad (6.29)$$

Es liefert die Messgröße $A_{V,89}$, die Aktivitätskonzentration von ^{89}Sr in der Probe. Dabei sind:

$R_{b,\text{Sr}}, r_{b,\text{Sr}}$	Bruttozählrate der Sr-Messung [s^{-1}],
$R_{0,\text{Sr}}, r_{0,\text{Sr}}$	Nulleffektzählrate der Sr-Messung [s^{-1}],
$R_{n,\text{Sr}}, r_{n,\text{Sr}}$	Nettozählrate der Sr-Messung [s^{-1}],
$R_{b,Y}, r_{b,Y}$	Bruttozählrate der Y-Messung [s^{-1}],

$R_{0,Y}, r_{0,Y}$	Nulleffektzählrate der Y-Messung [s^{-1}],
$R_{n,Y}, r_{n,Y}$	Nettozählrate der Y-Messung [s^{-1}],
$E_{Sr90}, \varepsilon_{Sr90}$	Nachweiswahrscheinlichkeit von ^{90}Sr [$Bq^{-1} s^{-1}$],
E_Y, ε_Y	Nachweiswahrscheinlichkeit von ^{90}Y [$Bq^{-1} s^{-1}$],
$E_{Sr89}, \varepsilon_{Sr89}$	Nachweiswahrscheinlichkeit von ^{89}Sr [$Bq^{-1} s^{-1}$],
$\lambda_{Sr90}, \lambda_{Sr90}$	Zerfallskonstante von ^{90}Sr [s^{-1}],
λ_Y, λ_Y	Zerfallskonstante von ^{90}Y [s^{-1}],
$\lambda_{Sr89}, \lambda_{Sr89}$	Zerfallskonstante von ^{89}Sr [s^{-1}],
H_{Sr}, η_{Sr}	chemische Ausbeute von ^{90}Sr [1],
H_Y, η_Y	chemische Ausbeute von ^{90}Y [1],
V, v	Volumen der Probe [L],
T_0, t_0	Messzeit der Nulleffektmessung [s],
T_Y, t_Y	Messzeit der Y-Messung [s],
T_c, t_c	Messzeit der Sr-Messung [s],
T_1, t_1	Zeitpunkt der Probennahme [s],
T_2, t_2	Zeitpunkt der Messung am Sr-Präparat [s],
T_3, t_3	Zeitpunkt des Messendes der ersten Y-Fällung [s],
T_4, t_4	Zeitpunkt des Messendes der zweiten Y-Fällung [s],
T_5, t_5	Zeitpunkt des Messendes am Y-Präparat [s],
W_1, w_1	Kalibrierfaktor für die zu berechnende Nettozählrate von ^{89}Sr [1],
W_2, w_2	Kalibrierfaktor für die zu berechnende Aktivitätskonzentration von ^{89}Sr [L^{-1}],
$u(x)$	zugehörige Standardunsicherheit zum Wert x .

Für die Berechnung der Nettozählrate $r_{n,89}$ des ^{89}Sr wird die gemessene Nettozählrate $r_{b,Sr}$ von ^{89}Sr und ^{90}Sr zusammen benötigt. Davon werden ein berechneter Zählratenbeitrag des ^{90}Sr (w_{1a}) und der Aufbau des ^{90}Y im Carbonatpräparat (w_{1b}) abgezogen:

$$w_{1a} = \varepsilon_{Sr90} + \frac{\lambda_Y \varepsilon_Y}{\lambda_Y - \lambda_{Sr90}} \left(e^{-\lambda_{Sr90}(t_2-t_3-t_c/2)} - e^{-\lambda_Y(t_2-t_3-t_c/2)} \right), \quad (6.30)$$

$$w_{1b} = \varepsilon_Y \eta_Y e^{-\lambda_Y(t_5-t_4-t_Y/2)} \left(1 - e^{-\lambda_Y(t_4-t_3)} \right). \quad (6.31)$$

Die Korrekturfaktoren für den ^{90}Sr -Beitrag und für den Aufbau des ^{90}Y ergeben zusammen den Kalibrierfaktor

$$w_1 = \frac{w_{1a}}{w_{1b}} = \frac{\varepsilon_{Sr90} + \frac{\lambda_Y \varepsilon_Y}{\lambda_Y - \lambda_{Sr90}} \left(e^{-\lambda_{Sr90}(t_2-t_3-t_c/2)} - e^{-\lambda_Y(t_2-t_3-t_c/2)} \right)}{\varepsilon_Y \eta_Y e^{-\lambda_Y(t_5-t_4-t_Y/2)} \left(1 - e^{-\lambda_Y(t_4-t_3)} \right)}. \quad (6.32)$$

Damit ergibt sich für die Nettozählrate von ^{89}Sr

$$\begin{aligned} r_{n,89} &= r_{n,Sr} - r_{n,Y} w_1 \\ &= (r_{b,Sr} - r_{0,Sr}) - (r_{b,Y} - r_{0,Y}) w_1. \end{aligned} \quad (6.33)$$

Mit einem weiteren Kalibrierfaktor

$$w_2 = \frac{e^{\lambda_{Sr89}(t_2-t_1)}}{\eta_{Sr} \varepsilon_{Sr89} \nu} \quad (6.34)$$

ergibt sich anschließend der Messwert $a_{V,89}$ der Messgröße $A_{V,89}$

$$\begin{aligned} a_{V,89} &= r_{n,89} w_2 \\ &= (r_{n,Sr} - r_{n,Y} w_1) w_2 \\ &= (r_{b,Sr} - r_{0,Sr}) w_2 - (r_{b,Y} - r_{0,Y}) w_1 w_2. \end{aligned} \quad (6.35)$$

Die zwei Kalibrierfaktoren w_1 und w_2 enthalten keine Kovarianzen, da sie getrennt voneinander und mit unterschiedlichen Kalibrierpräparaten ermittelt worden sind. Deshalb lassen sich die Standardunsicherheiten für $r_{n,89}$ und $a_{V,89}$ getrennt berechnen. Die Standardunsicherheit $u(r_{n,89})$ für $r_{n,89}$ ergibt sich über

$$\begin{aligned} u^2(r_{n,89}) &= u^2(r_{n,Sr}) + u^2(r_{n,Y} \cdot w_1) \\ &= u^2(r_{n,Sr}) + u^2(r_{n,Y}) w_1^2 + u^2(w_1) r_{n,Y}^2 \\ &= \left(\frac{r_{b,Sr}}{t_c} + \frac{r_{0,Sr}}{t_0} \right) + \left(\frac{r_{b,Y}}{t_Y} + \frac{r_{0,Y}}{t_0} \right) w_1^2 + u^2(w_1) (r_{n,Y} - r_{0,Y})^2 \end{aligned} \quad (6.36)$$

und die Standardunsicherheit $u(a_{V,89})$ für den Messwert $a_{V,89}$ der Messgröße $A_{V,89}$ über

$$\begin{aligned} u^2(a_{V,89}) &= u^2(r_{n,89}) w_2^2 + u^2(w_2) (r_{n,89})^2 \\ &= \left(\left(\frac{r_{b,Sr}}{t_c} + \frac{r_{0,Sr}}{t_0} \right) + u^2(r_{n,Y}) w_1^2 + u^2(w_1) (r_{n,Y})^2 \right) w_2^2 \\ &\quad + u^2(w_2) \left((r_{b,Sr} - r_{0,Sr}) - r_{n,Y} w_1 \right)^2. \end{aligned} \quad (6.37)$$

Die Standardunsicherheiten $u(w_j)$ der zwei Kalibrierfaktoren w_j ($j = \{1,2\}$) ergeben sich mit den Sensitivitätskoeffizienten $\partial w / \partial x_i$ über

$$u^2(w_j) = \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial w_j}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i). \quad (6.38)$$

6.2.4 Vorbereitung der Eingangsdaten sowie Vorgaben

Die Wahrscheinlichkeiten der Entscheidungsfehler werden mit $\alpha = \beta = 5\%$ und das Vertrauensniveau mit $1 - \gamma = 95\%$ vorgegeben.

Die chemische Ausbeute η_{Sr} von ^{90}Sr wird durch Markierung mit ^{85}Sr bestimmt. Die relative Standardunsicherheit liegt bei $u_{\text{rel}}(\eta_{\text{Sr}}) = 0,06$. Die chemische Ausbeute von ^{90}Y wird über eine Fällung und zwei Wägungen bestimmt. Die relative Standardunsicherheit liegt bei $u_{\text{rel}}(\eta_{\text{Y}}) = 0,03$.

Die Nachweiswahrscheinlichkeiten ε_{Y} , $\varepsilon_{\text{Sr90}}$ und $\varepsilon_{\text{Sr89}}$ werden mittels Aktivitätsnormalen ermittelt, die unter den gleichen Messbedingungen wie die Probe gemessen werden. Ihre relativen Standardunsicherheiten liegen bei $u_{\text{rel}}(\varepsilon) = 0,04$.

Die Standardunsicherheiten der Zerfallskonstanten und der Zeiten werden vernachlässigt.

Weitere Daten befinden sich in Tabelle 6.6.

Tabelle 6.6: Eingabegrößen und Messdaten

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	Typ	$u_{\text{rel}}(x_i)$
Bruttozählrate der Sr-Messung	$r_{\text{b,Sr}}$	0,911	0,00390	s^{-1}	A	0,00428
Nulleffektzählrate der Sr-Messung	$r_{\text{0,Sr}}$	0,01	0,000408	s^{-1}	A	0,0408
Nettozählrate der Sr-Messung	$r_{\text{n,Sr}}$	0,901	0,00392	s^{-1}	A	0,00435
Bruttozählrate der Y -Messung	$r_{\text{b,Y}}$	0,170	0,00168	s^{-1}	A	0,00991
Nulleffektzählrate der Y-Messung	$r_{\text{0,Y}}$	0,01	0,000408	s^{-1}	A	0,0408
Nettozählrate der Y -Messung	$r_{\text{n,Y}}$	0,160	0,00173	s^{-1}	A	0,0184
Zerfallskonstante von ^{90}Sr	λ_{Sr}	$7,55 \cdot 10^{-10}$		s^{-1}	B	
Zerfallskonstante von ^{90}Y	λ_{Y}	$3 \cdot 10^{-6}$		s^{-1}	B	
Zerfallskonstante von ^{89}Sr	λ_{Sr89}	$1,589 \cdot 10^{-7}$		s^{-1}	B	
Nachweiswahrscheinlichkeit von ^{90}Sr	$\varepsilon_{\text{Sr90}}$	0,364	0,0147	$\text{Bq}^{-1} \text{s}^{-1}$	B	0,04
Nachweiswahrscheinlichkeit von ^{89}Sr	$\varepsilon_{\text{Sr89}}$	0,469	0,0188	$\text{Bq}^{-1} \text{s}^{-1}$	B	0,04
Nachweiswahrscheinlichkeit von ^{90}Y	ε_{Y}	0,523	0,0209	$\text{Bq}^{-1} \text{s}^{-1}$	B	0,04
Chemische Ausbeute von ^{90}Sr	η_{Sr}	0,755	0,0453	1	B	0,06
Chemische Ausbeute von ^{90}Y	η_{Y}	0,859	0,0258	1	B	0,03
Volumen der Probe	v	0,4	0,004	L	B	0,01
Messzeit der Nulleffektmessung	t_0	60000		s	B	
Messzeit der ^{90}Y -Messung	t_{Y}	60000		s	B	
Messzeit	t_{c}	60000		s	B	
Probennahmezeitpunkt	t_1	0		s	B	
Zeitpunkt der Messung des Sr-Präparats	t_2	2479320		s	B	
Zeitpunkt des Messendes der ersten Y-Fällung	t_3	2287800		s	B	
Zeitpunkt des Messendes der zweiten Y-Fällung	t_4	2970300		s	B	
Zeitpunkt des Messendes des Y-Präparats	t_5	3232800		s	B	

6.2.5 Messung des Untergrundes

Die Messung des Nulleffekts der ^{90}Y -Messung ergibt eine Zählrate von

$$r_{0,\text{Y}} = 0,01 \text{ s}^{-1}. \quad (6.39)$$

Die Standardunsicherheit beträgt

$$u(r_{0,\text{Y}}) = \sqrt{\frac{r_{0,\text{Y}}}{t_0}} = \sqrt{\frac{0,01 \text{ s}^{-1}}{60000 \text{ s}}} = 0,000408 \text{ s}^{-1}. \quad (6.40)$$

Die Messung des Nulleffekts der Sr-Messung ergibt eine Zählrate von

$$r_{0,\text{Sr}} = 0,01 \text{ s}^{-1}. \quad (6.41)$$

Die Standardunsicherheit beträgt

$$u(r_{0,\text{Sr}}) = \sqrt{\frac{r_{0,\text{Sr}}}{t_0}} = \sqrt{\frac{0,01 \text{ s}^{-1}}{60000 \text{ s}}} = 0,000408 \text{ s}^{-1}. \quad (6.42)$$

6.2.6 Berechnung des primären Messergebnisses $a_{\text{V},89}$ mit der Standardunsicherheit

$$u(a_{\text{V},89})$$

Für die Berechnung des primären Messergebnisses $a_{\text{V},89} = r_{\text{n},89} w_2$, der Aktivitätskonzentration des ^{89}Sr in der Probe, werden zunächst die Kalibrierfaktoren w_1 und w_2 , die Standardunsicherheiten $u(w_1)$ und $u(w_2)$ sowie $r_{\text{n},89}$ mit der Standardunsicherheit $u(r_{\text{n},89})$ berechnet.

Der Kalibrierfaktor w_1 ergibt sich zu

$$w_1 = \frac{\varepsilon_{\text{Sr90}} + \frac{\lambda_{\text{Y}} \varepsilon_{\text{Y}}}{\lambda_{\text{Y}} - \lambda_{\text{Sr90}}} \left(e^{-\lambda_{\text{Sr90}}(t_2 - t_3 - t_c/2)} - e^{-\lambda_{\text{Y}}(t_2 - t_3 - t_c/2)} \right)}{\varepsilon_{\text{Y}} \eta_{\text{Y}} e^{-\lambda_{\text{Y}}(t_5 - t_4 - t_{\text{Y}}/2)} \left(1 - e^{-\lambda_{\text{Y}}(t_4 - t_3)} \right)} = 2,900. \quad (6.43)$$

Die für die Standardunsicherheit $u(w)$ benötigten Sensitivitätskoeffizienten $\partial w_1 / \partial x_i$ ergeben sich zu

$$\frac{\partial w_1}{\partial \varepsilon_{\text{Sr90}}} = \frac{1}{\varepsilon_{\text{Y}} \eta_{\text{Y}} e^{-\lambda_{\text{Y}}(t_5 - t_4 - t_{\text{Y}}/2)} \left(1 - e^{-\lambda_{\text{Y}}(t_4 - t_3)} \right)} = 5,134 \text{ Bqs}, \quad (6.44)$$

$$\frac{\partial w_1}{\partial \varepsilon_{\text{Y}}} = \frac{\frac{\lambda_{\text{Y}}}{(\lambda_{\text{Y}} - \lambda_{\text{Sr90}})} \left(e^{-\lambda_{\text{Sr90}}(t_2 - t_3 - t_c/2)} - e^{-\lambda_{\text{Y}}(t_2 - t_3 - t_c/2)} \right)}{\varepsilon_{\text{Y}} \eta_{\text{Y}} e^{-\lambda_{\text{Y}}(t_5 - t_4 - t_{\text{Y}}/2)} \left(1 - e^{-\lambda_{\text{Y}}(t_4 - t_3)} \right)} - \frac{w_1}{\varepsilon_{\text{Y}}} = -3,573 \text{ Bqs}, \quad (6.45)$$

$$\frac{\partial w_1}{\partial \eta_{\text{Y}}} = -\frac{w_1}{\eta_{\text{Y}}} = -3,376. \quad (6.46)$$

Die Standardabweichung $u(w_1)$ von w_1 ergibt sich mit

$$u^2(w_1) = \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial w_1}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) = 0,0187 \quad (6.47)$$

zu

$$u(w_1) = 0,137. \quad (6.48)$$

Mit dem Kalibrierfaktor w_1 beträgt die berechnete Zählrate des ^{89}Sr

$$r_{n,89} = r_{n,\text{Sr}} - r_{n,\text{Y}} w_1 = 0,438 \text{ s}^{-1} \quad (6.49)$$

mit der Standardunsicherheit

$$\begin{aligned} u(r_{n,89}) &= \sqrt{u^2(r_{n,\text{Sr}}) + u^2(r_{n,\text{Y}} \cdot w_1)} \\ &= \sqrt{\left(\frac{r_{b,\text{Sr}}}{t_c} + \frac{r_{0,\text{Sr}}}{t_0} \right) + u^2(r_{n,\text{Y}}) w_1^2 + u^2(w_1) r_{n,\text{Y}}^2} \\ &= 0,0228 \text{ s}^{-1}. \end{aligned} \quad (6.50)$$

Der Kalibrierfaktor w_2 ergibt sich zu

$$w_2 = \frac{e^{\lambda_{\text{Sr}89}(t_2-t_1)}}{\eta_{\text{Sr}} \varepsilon_{\text{Sr}89} v} = 10,469 \frac{\text{Bqs}}{\text{L}}. \quad (6.51)$$

Für die Berechnung der Standardunsicherheit $u(w_2)$ werden die Sensitivitätskoeffizienten $\partial w_2 / \partial x_i$ bestimmt:

$$\frac{\partial w_2}{\partial \varepsilon_{\text{Sr}89}} = -\frac{w_2}{\varepsilon_{\text{Sr}89}} = -22,323 \frac{\text{Bq}^2 \text{ s}^2}{\text{L}}, \quad (6.52)$$

$$\frac{\partial w_2}{\partial \eta_{\text{Sr}}} = -\frac{w_2}{\eta_{\text{Sr}}} = -13,867 \frac{\text{Bqs}}{\text{L}}, \quad (6.53)$$

$$\frac{\partial w_2}{\partial v} = -\frac{w_2}{v^2} = -26,173 \frac{\text{Bqs}}{\text{L}^2}. \quad (6.54)$$

Mit dem Kalibrierfaktor w_2 und der berechneten Zählrate $r_{n,89}$ des ^{89}Sr beträgt das primäre Messergebnis $a_{\text{V},89}$, die Aktivitätskonzentration des ^{89}Sr ,

$$\begin{aligned} a_{\text{V},89} &= r_{n,89} w_2 \\ &= 4,586 \frac{\text{Bq}}{\text{L}} \end{aligned} \quad (6.55)$$

mit der Standardunsicherheit

6.2 Ermittlung der Aktivitätskonzentration von Strontium-89 und Strontium-90
 Teil 1: Berechnung der Aktivitätskonzentration von Strontium-89

$$u(a_{V,89}) = \sqrt{u^2(r_{n,89})w_2^2 + u^2(w_2)(r_{n,89})^2} \quad (6.56)$$

$$= 0,410 \frac{\text{Bq}}{\text{L}}$$

Tabelle 6.7: Sensitivitätskoeffizienten und Standardunsicherheiten

Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	$\frac{\partial w_j}{\partial x_i}$	Einheit	$\frac{\partial w_j}{\partial x_i} u(x_i)$	Einheit
$r_{b,Sr}$	0,911	0,00390	s ⁻¹				
$r_{0,Sr}$	0,01	0,000408	s ⁻¹				
$r_{n,Sr}$	0,901	0,00392	s ⁻¹				
$r_{b,Y}$	0,170	0,00168	s ⁻¹				
$r_{0,Y}$	0,01	0,000408	s ⁻¹				
$r_{n,Y}$	0,160	0,00173	s ⁻¹				
λ_{Sr90}	$7,55 \cdot 10^{-10}$		s ⁻¹				
λ_Y	$3 \cdot 10^{-6}$		s ⁻¹				
λ_{Sr89}	$1,589 \cdot 10^{-7}$		s ⁻¹				
ε_{Sr90}	0,364	0,0147	Bq ⁻¹ s ⁻¹	5,134	1	0,0747	Bq ⁻¹ s ⁻¹
ε_{Sr89}	0,469	0,0188	Bq ⁻¹ s ⁻¹	-22,323	Bq ² s ² L ⁻¹	-0,419	Bq s L ⁻¹
ε_Y	0,523	0,0209	Bq ⁻¹ s ⁻¹	-3,573	1	-0,0747	Bq ⁻¹ s ⁻¹
η_{Sr}	0,755	0,0453	1	-13,867	Bq s L ⁻¹	-0,628	Bq s L ⁻¹
η_Y	0,859	0,0258	1	-3,376	1	-0,0870	1
v	0,4	0,004	L	-26,173	Bq s L ⁻²	-0,0105	Bq s L ⁻¹
t_0	60000		s				
t_Y	60000		s				
t_1	0		s				
t_3	2287800		s				
t_4	2970300		s				
t_5	3232800		s				
$a_{V,90}$	4,586	0,4103	Bq L ⁻¹				

6.2.7 Berechnung der Standardunsicherheit $\tilde{u}(\tilde{a}_{V,89})$

Die Standardunsicherheit $\tilde{u}(\tilde{a}_{V,89})$ als Funktion des wahren Wertes

$$\tilde{a}_{V,89} = \tilde{r}_{n,89} w_2 = (\tilde{r}_{n,Sr} - r_{n,Y} w_1) \cdot w_2 = (\tilde{r}_{b,Sr} - r_{0,Sr}) \cdot w_2 - r_{n,Y} w_1 \cdot w_2 \quad (6.57)$$

ergibt sich mit $\tilde{r}_{b,Sr} = \frac{\tilde{a}_{V,89}}{w_2} + r_{n,Y} w_1 + r_{0,Sr}$ über

$$\begin{aligned} \tilde{u}^2(a_{V,89}) &= w_2^2 \left(\left(\frac{\tilde{a}_{V,89}}{t_c w_2} + \frac{r_{n,Y} w_1}{t_c} + \frac{r_{0,Sr}}{t_c} + \frac{r_{0,Sr}}{t_0} \right) + u^2(r_{n,Y}) w_1^2 + u^2(w_1)(r_{n,Y})^2 \right) \\ &\quad + u^2(w_2) \left(\frac{\tilde{a}_{V,89}}{w_2} \right)^2. \end{aligned} \quad (6.58)$$

6.2.8 Berechnung der Erkennungsgrenze $a_{V,89}^*$

Für $\alpha = 0,05$ beträgt das Quantil $k_{1-\alpha} = 1,645$ der standardisierten Normalverteilung $\Phi(k_{1-\alpha})$. Damit ergibt sich eine Erkennungsgrenze für die Aktivitätskonzentration von

$$\begin{aligned} a_{V,89}^* &= k_{1-\alpha} \tilde{u}(0) \\ &= k_{1-\alpha} \sqrt{w_2^2 \left(\frac{r_{n,Y} w_1}{t_c} + \frac{r_{0,Sr}}{t_c} + \frac{r_{0,Sr}}{t_0} + u^2(r_{n,Y}) w_1^2 + u^2(w_1)(r_{n,Y})^2 \right)} \\ &= 0,389 \frac{\text{Bq}}{\text{L}}. \end{aligned} \quad (6.59)$$

Das primäre Messergebnis $a_{V,89}$ liegt über der Erkennungsgrenze $a_{V,89}^*$.

6.2.9 Berechnung der Nachweisgrenze $a_{V,89}^\#$

Für $\beta = 0,05$ beträgt $k_{1-\beta} = 1,645$. Damit ergibt sich eine iterativ berechnete Nachweisgrenze von

$$\begin{aligned} a_{V,89}^\# &= a_{V,89}^* + k_{1-\beta} \tilde{u}(a_{V,89}^\#) \\ &= a_{V,89}^* + k_{1-\beta} \sqrt{w_2^2 \left(\left(\frac{a_{V,89}^\#}{t_c w_2} + \frac{r_{n,Y} w_1}{t_c} + \frac{r_{0,Sr}}{t_c} + \frac{r_{0,Sr}}{t_0} \right) + u^2(r_{n,Y}) w_1^2 + u^2(w_1)(r_{n,Y})^2 \right)} \\ &\quad + u^2(w_2) \left(\frac{a_{V,89}^\#}{w_2} \right)^2} \\ &= 0,791 \frac{\text{Bq}}{\text{L}}. \end{aligned} \quad (6.60)$$

Der Richtwert $a_{V,r}$ liegt über der Nachweisgrenze $a_{V,89}^\#$.

6.2.10 Berechnung der unteren und oberen Vertrauensgrenze $a_{V,89}^{\triangleleft}$ und $a_{V,89}^{\triangleright}$

Da das primäre Messergebnis $a_{V,89}$ über der Erkennungsgrenze $a_{V,89}^*$ liegt, werden die Vertrauensgrenzen berechnet. Als untere und obere Vertrauensgrenze ergeben sich für die Aktivitätskonzentration von ^{89}Sr

$$a_{V,89}^{\triangleleft} = a_{V,89} - k_p u(a_{V,89}) = 3,782 \frac{\text{Bq}}{\text{L}} \quad (6.61)$$

und

$$a_{V,89}^{\triangleright} = a_{V,89} + k_q u(a_{V,89}) = 5,390 \frac{\text{Bq}}{\text{L}}. \quad (6.62)$$

Die Quantile betragen dabei $k_p = 1,960$ und $k_q = 1,960$ mit den Wahrscheinlichkeiten $p = \kappa(1 - \gamma/2) = 0,975$ und $q = 1 - \kappa\gamma/2 = 0,975$ und dem Wert der standardisierten Normalverteilung $\kappa = \Phi(a_{V,89} / u(a_{V,89})) = 1$.

6.2.11 Berechnung des besten Schätzwertes $\hat{a}_{V,89}$ mit der Standardunsicherheit $u(\hat{a}_{V,89})$

Als bester Schätzwert $\hat{a}_{V,89}$ für die Aktivitätskonzentration von ^{89}Sr im Modellwasser ergibt sich

$$\hat{a}_{V,89} = a_{V,89} + \frac{u(a_{V,89}) \cdot \exp\left(-a_{V,89}^2 / (2u^2(a_{V,89}))\right)}{\kappa\sqrt{2\pi}} = 4,586 \frac{\text{Bq}}{\text{L}}. \quad (6.63)$$

Die zugehörige Standardunsicherheit beträgt

$$u(\hat{a}_{V,89}) = \sqrt{u^2(a_{V,89}) - (\hat{a}_{V,89} - a_{V,89})\hat{a}_{V,89}} = 0,410 \frac{\text{Bq}}{\text{L}}. \quad (6.64)$$

6.2.12 Dokumentation

Tabelle 6.8: Vorgaben

Vorgewählte Parameter		Einheit	Berechnete Parameter					
α	0,05	1	$k_{1-\alpha}$	1,645	$a_{V,89} / u(a_{V,89})$	11,178	$p(\kappa)$	0,975
β	0,05	1	$k_{1-\beta}$	1,645	$\kappa = \Phi(a_{V,89} / u(a_{V,89}))$	1	$q(\kappa)$	0,975
γ	0,05	1	$k_{1-\gamma/2}$	1,960			k_p	1,960
$a_{V,r}$	1	BqL^{-1}					k_q	1,960

Tabelle 6.9: Auswertung der Messung

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	$u_{rel}(x_i)$
Bruttozählrate der Sr-Messung	$r_{b,Sr}$	0,911	0,00390	s^{-1}	0,00428
Nulleffektzählrate der Sr-Messung	$r_{0,Sr}$	0,01	0,000408	s^{-1}	0,0408
Nettozählrate der Sr-Messung	$r_{n,Sr}$	0,901	0,00392	s^{-1}	0,00435
Bruttozählrate der Y-Messung	$r_{b,Y}$	0,170	0,00168	s^{-1}	0,00991
Nulleffektzählrate der Y-Messung	$r_{0,Y}$	0,01	0,000408	s^{-1}	0,0408
Nettozählrate der Y-Messung	$r_{n,Y}$	0,159717	0,00173	s^{-1}	0,0184
Zerfallskonstante von ^{90}Sr	λ_{Sr}	$7,55 \cdot 10^{-10}$		s^{-1}	
Zerfallskonstante von ^{90}Y	λ_Y	$3 \cdot 10^{-6}$		s^{-1}	
Zerfallskonstante von ^{89}Sr	λ_{Sr89}	$1,589 \cdot 10^{-7}$		s^{-1}	
Nachweiswahrscheinlichkeit von ^{90}Sr	ε_{Sr90}	0,364	0,0147	$Bq^{-1} s^{-1}$	0,04
Nachweiswahrscheinlichkeit von ^{89}Sr	ε_{Sr89}	0,469	0,0188	$Bq^{-1} s^{-1}$	0,04
Nachweiswahrscheinlichkeit von ^{90}Y	ε_Y	0,523	0,0209	$Bq^{-1} s^{-1}$	0,04
Chemische Ausbeute von ^{90}Sr	η_{Sr}	0,755	0,0453	1	0,06
Chemische Ausbeute von ^{90}Y	η_Y	0,859	0,0258	1	0,03
Volumen der Probe	v	0,4	0,004	L	0,01
Messzeit der Nulleffektmessung	t_0	60000		s	
Messzeit der ^{90}Y -Messung	t_Y	60000		s	
Messzeit	t_c	60000		s	
Probennahmezeitpunkt	t_1	0		s	
Zeitpunkt der Messung des Sr-Präparats	t_2	2479320		s	
Zeitpunkt des Messendes der ersten Y-Fällung	t_3	2287800		s	
Zeitpunkt des Messendes der zweiten Y-Fällung	t_4	2970300		s	
Zeitpunkt des Messendes des Y-Präparats	t_5	3232800		s	
Kalibrierfaktor	w_1	2,900	0,137	1	0,0472
Kalibrierfaktor	w_2	10,469	0,762	$BqsL^{-1}$	0,0728
Zählrate von ^{89}Sr	$r_{n,89}$	0,438	0,0228	s^{-1}	0,0520
Aktivitätskonzentration von ^{89}Sr	$a_{V,89}$	4,586	0,410	BqL^{-1}	0,0895

Tabelle 6.10: Ergebnis und charakteristische Grenzen

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	$u_{rel}(x_i)$
Aktivitätskonzentration von ^{89}Sr	$a_{V,89}$	4,586	0,410	BqL^{-1}	0,0895
Erkennungsgrenze	$a_{V,89}^*$	0,389		BqL^{-1}	
Nachweisgrenze	$a_{V,89}^\#$	0,791		BqL^{-1}	
Untere Vertrauensgrenze	$a_{V,89}^\triangleleft$	3,782		BqL^{-1}	

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	$u_{\text{rel}}(x_i)$
Obere Vertrauensgrenze	$a_{V,89}^{\triangleright}$	5,390		BqL ⁻¹	
Bester Schätzwert	$\hat{a}_{V,89}$	4,586	0,410	BqL ⁻¹	0,0895

6.2.13 Beurteilung

Das primäre Messergebnis $a_{V,89}$ liegt über der Erkennungsgrenze $a_{V,89}^*$. Es wurde eine Aktivitätskonzentration von ⁸⁹Sr im Modellwasser erkannt.

Das Richtwert $a_{V,r} = 1 \text{ BqL}^{-1}$ liegt über der Nachweisgrenze $a_{V,89}^{\#} = 0,791 \text{ BqL}^{-1}$. Das Messverfahren ist als Nachweisverfahren für den Messzweck geeignet.

6.3 Ermittlung der Aktivitätskonzentration von Strontium-89 und Strontium-90 Teil 2: Berechnung der Aktivitätskonzentration von Strontium-90

6.3.1 Einleitung

Eine Probe Modellwasser mit ⁹⁰Sr und ⁸⁹Sr soll auf die ⁹⁰Sr-Aktivitätskonzentration untersucht werden.

6.3.2 Aufgabenstellung

Nach der Messanleitung in [FS 2008] wird zuerst das Strontium aus der Probe als Strontiumcarbonat (SrCO₃) gefällt (t_3) und die Zählrate mit einem Proportionalzählrohr zum Zeitpunkt t_2 gemessen ($r_{b,Sr}$). Anschließend wird ⁹⁰Y als Yttriumoxalat gefällt (t_4) und die Zählrate zum Zeitpunkt t_5 gemessen ($r_{b,Y}$). Unter Bezugnahme der Zerfallskorrekturen, Nachweiswahrscheinlichkeiten und chemischen Ausbeuten werden die Zählrate und die Aktivitätskonzentration des ⁹⁰Sr ermittelt.

Die Standardunsicherheiten werden nach GUM [JCGM 2008a] berechnet. Die charakteristischen Grenzen werden nach DIN ISO 11929 [DIN 2011] für die Aktivitätskonzentration des ⁹⁰Sr in der Probe angegeben.

Es gelten die Richtwerte vom IMIS-Intensivbetrieb [BMU 2006a]. Der dort angegebene Richtwert für eine ⁸⁹Sr/⁹⁰Sr-Überwachung beträgt 1 BqL^{-1} für Trink- und Oberflächenwasser und wird im Anschluss mit der erhaltenen Nachweisgrenze verglichen, um zu überprüfen, ob das Messverfahren für den Messzweck geeignet ist.

6.3.3 Modell der Auswertung und Standardunsicherheit

Das Modell der Auswertung

$$A_{V,90} = (R_{b,Y} - R_{0,Y})W = R_{n,Y}W \quad (6.65)$$

mit dem Kalibrierfaktor

$$W = \frac{T_Y (\lambda_Y - \lambda_{Sr}) e^{\lambda_Y(T_5 - T_4 - T_Y) + \lambda_{Sr}(T_3 - T_1)}}{E_Y H_{Sr} H_Y V \left(e^{-\lambda_{Sr}(T_4 - T_3)} - e^{-\lambda_Y(T_4 - T_3)} \right) \left(1 - e^{-\lambda_Y T_Y} \right)} \quad (6.66)$$

liefert die Messgröße $A_{V,90}$, die Aktivitätskonzentration von ^{90}Sr in der Probe. Dabei sind:

$R_{b,Y}, r_{b,Y}$	Bruttozählrate der Y-Messung [s^{-1}],
$R_{0,Y}, r_{0,Y}$	Nulleffektzählrate [s^{-1}],
$R_{n,Y}, r_{n,Y}$	Nettozählrate der Y-Messung [s^{-1}],
E_Y, ε_Y	Nachweiswahrscheinlichkeit von ^{90}Y [$\text{Bq}^{-1} \text{s}^{-1}$],
$\lambda_{Sr}, \lambda_{Sr}$	Zerfallskonstante von ^{90}Sr [s^{-1}],
λ_Y, λ_Y	Zerfallskonstante von ^{90}Y [s^{-1}],
H_{Sr}, η_{Sr}	chemische Ausbeute von ^{90}Sr [1],
H_Y, η_Y	chemische Ausbeute von ^{90}Y [1],
V, v	Volumen der Probe [L],
T_0, t_0	Messzeit der Nulleffektmessung [s],
T_Y, t_Y	Messzeit der Y-Messung [s],
T_1, t_1	Zeitpunkt der Probennahme [s],
T_2, t_2	Zeitpunkt der Messung des Sr-Präparats [s],
T_3, t_3	Zeitpunkt des Messendes der ersten Y-Fällung [s],
T_4, t_4	Zeitpunkt des Messendes der zweiten Y-Fällung [s],
T_5, t_5	Zeitpunkt des Messendes des Y-Präparats [s],
W, w	Kalibrierfaktor [Bq s L^{-1}],
$u(x)$	zugehörige Standardunsicherheit zum Wert x .

Es ergibt sich der Messwert $a_{V,90}$ der Messgröße $A_{V,90}$ mit

$$a_{V,90} = r_{n,Y}w = (r_{b,Y} - r_{0,Y})w \quad (6.67)$$

Die Standardunsicherheit $u(a_{V,90})$ der Messgröße $A_{V,90}$ zum Messwert $a_{V,90}$ ergibt sich über

$$\begin{aligned} u^2(a_{V,90}) &= r_{n,Y}^2 \cdot u^2(w) + w^2 \cdot u^2(r_{n,Y}) \\ &= a_{V,90}^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(w) + w^2 \cdot \left(\frac{r_{b,Y}}{t_Y} + \frac{r_{0,Y}}{t_0} \right). \end{aligned} \quad (6.68)$$

Der Kalibrierfaktor w ist

$$w = \frac{t_Y (\lambda_Y - \lambda_{Sr}) e^{\lambda_Y(t_5 - t_4 - t_Y) + \lambda_{Sr}(t_3 - t_1)}}{\varepsilon_Y \eta_{Sr} \eta_Y v \left(e^{-\lambda_{Sr}(t_4 - t_3)} - e^{-\lambda_Y(t_4 - t_3)} \right) \left(1 - e^{-\lambda_Y t_Y} \right)} \quad (6.69)$$

mit einer Standardunsicherheit $u(w)$, die sich mit den Sensitivitätskoeffizienten $\partial w / \partial x_i$ berechnen lässt über

$$u^2(w) = \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial w}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i). \quad (6.70)$$

6.3.4 Vorbereitung der Eingangsdaten sowie Vorgaben

Die Wahrscheinlichkeiten der Entscheidungsfehler werden mit $\alpha = \beta = 5\%$ und das Vertrauensniveau mit $1 - \gamma = 95\%$ vorgegeben.

Die chemische Ausbeute η_{Sr} von ^{90}Sr wird durch Markierung mit ^{85}Sr bestimmt. Die relative Standardunsicherheit liegt bei $u_{\text{rel}}(\eta_{Sr}) = 0,06$. Die chemische Ausbeute von ^{90}Y wird über eine Fällung und zwei Wägungen bestimmt. Die relative Standardunsicherheit liegt bei $u_{\text{rel}}(\eta_Y) = 0,03$.

Die Nachweiswahrscheinlichkeit ε_Y wird mittels eines Aktivitätsnormals bestimmt. Ihre relative Standardunsicherheit liegt bei $u_{\text{rel}}(\varepsilon_Y) = 0,04$.

Die Standardunsicherheiten der Zerfallskonstanten und der Zeiten werden vernachlässigt.

Weitere Daten befinden sich in Tabelle 6.11.

Tabelle 6.11: Eingabegrößen und Messdaten

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	Typ	$u_{\text{rel}}(x_i)$
Bruttozählrate der Y-Messung	$r_{b,Y}$	0,170	0,00168	s^{-1}	A	0,0099
Nulleffektzählrate	$r_{0,Y}$	0,01	0,000408	s^{-1}	A	0,0408
Nettozählrate der Y-Messung	$r_{n,Y}$	0,160	0,00173	s^{-1}	A	0,0108
Nachweiswahrscheinlichkeit von ^{90}Y	ε_Y	0,523	0,0209	$\text{Bq}^{-1} \text{s}^{-1}$	B	0,04
Zerfallskonstante von ^{90}Sr	λ_{Sr}	$7,55 \cdot 10^{-10}$		s^{-1}	B	
Zerfallskonstante von ^{90}Y	λ_Y	$3 \cdot 10^{-6}$		s^{-1}	B	
Chemische Ausbeute von ^{90}Sr	η_{Sr}	0,755	0,0453	1	B	0,06
Chemische Ausbeute von ^{90}Y	η_Y	0,859	0,0258	1	B	0,03
Volumen der Probe	v	0,4	0,004	L	B	0,01
Messzeit der Nulleffektmessung	t_0	60000		s		

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	Typ	$u_{\text{rel}}(x_i)$
Messzeit der Y-Messung	t_Y	60000		s		
Probennahmezeitpunkt	t_1	0		s		
Zeitpunkt der Messung des Sr-Präparats	t_2	2479320		s		
Zeitpunkt des Messendes der ersten Y-Fällung	t_3	2287800		s		
Zeitpunkt des Messendes der zweiten Y-Fällung	t_4	2970300		s		
Zeitpunkt des Messendes des Y-Präparats	t_5	3232800		s		

6.3.5 Messung des Untergrundes

Die Messung des Nulleffekts ergibt eine Zählrate von

$$r_{0,Y} = 0,01 \text{ s}^{-1}. \quad (6.71)$$

Die Standardunsicherheit beträgt

$$u(r_0) = \sqrt{\frac{r_{0,Y}}{t_0}} = \sqrt{\frac{0,01 \text{ s}^{-1}}{60000 \text{ s}}} = 0,000408 \text{ s}^{-1}. \quad (6.72)$$

6.3.6 Berechnung des primären Messergebnisses $a_{V,90}$ mit der Standardunsicherheit

$$u(a_{V,90})$$

Für die Berechnung des primären Messergebnisses $a_{V,90} = r_{n,Y} \cdot w$, der Aktivitätskonzentration des ^{90}Sr in der Probe, werden zunächst der Kalibrierfaktor w und die zugehörige Standardunsicherheit $u(w)$ bestimmt.

Der Kalibrierfaktor w ergibt sich zu

$$w = \frac{t_Y (\lambda_Y - \lambda_{\text{Sr}}) e^{\lambda_Y(t_5 - t_4 - t_Y) + \lambda_{\text{Sr}}(t_3 - t_1)}}{\varepsilon_Y \eta_{\text{Sr}90} \eta_Y v \left(e^{-\lambda_{\text{Sr}}(t_4 - t_3)} - e^{-\lambda_Y(t_4 - t_3)} \right) \left(1 - e^{-\lambda_Y t_Y} \right)} \quad (6.73)$$

$$= 17,0337 \frac{\text{Bqs}}{\text{L}}.$$

Die für die Standardunsicherheit $u(w)$ benötigten Sensitivitätskoeffizienten $\partial w / \partial x_i$ ergeben sich zu

$$\frac{\partial w}{\partial \varepsilon_Y} = -\frac{1}{\varepsilon_Y} w = -32,569 \frac{\text{Bq}^2 \text{ s}^2}{\text{L}}, \quad (6.74)$$

6.3 Ermittlung der Aktivitätskonzentration von Strontium-89 und Strontium-90
 Teil 2: Berechnung der Aktivitätskonzentration von Strontium-90

$$\frac{\partial w}{\partial \eta_Y} = -\frac{1}{\eta_Y} w = -19,8297 \frac{\text{Bqs}}{\text{L}}, \quad (6.75)$$

$$\frac{\partial w}{\partial \eta_{\text{Sr}}} = -\frac{1}{\eta_{\text{Sr}}} w = -22,5612 \frac{\text{Bqs}}{\text{L}}, \quad (6.76)$$

$$\frac{\partial w}{\partial v} = -\frac{1}{v} w = -42,5842 \frac{\text{Bqs}}{\text{L}^2}. \quad (6.77)$$

Die Standardabweichung $u(w)$ ergibt sich mit

$$\begin{aligned} u^2(w) &= \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial w}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) \\ &= 1,799 \frac{\text{Bq}^2 \text{s}^2}{\text{L}^2} \end{aligned} \quad (6.78)$$

zu

$$u(w) = 1,341 \frac{\text{Bqs}}{\text{L}}. \quad (6.79)$$

Mit dem Kalibrierfaktor w beträgt das primäre Messergebnis $a_{\text{V},90}$, die Aktivitätskonzentration des ^{90}Sr ,

$$a_{\text{V},90} = r_{\text{n},Y} \cdot w = (r_{\text{b},Y} - r_{0,Y}) \cdot w = 2,721 \frac{\text{Bq}}{\text{L}} \quad (6.80)$$

mit der Standardunsicherheit

$$u(a_{\text{V},90}) = \sqrt{r_{\text{n},Y}^2 \cdot u^2(w) + w^2 \left(\frac{r_{\text{b},Y}}{t_Y} + \frac{r_{0,Y}}{t_0} \right)} = 0,216 \frac{\text{Bq}}{\text{L}}. \quad (6.81)$$

Tabelle 6.12: Sensitivitätskoeffizienten und Standardunsicherheiten

x_i	Wert	$u(x_i)$	Einheit	$\frac{\partial w}{\partial x_i}$	Einheit	$\frac{\partial w}{\partial x_i} u(x_i)$	Einheit
$r_{\text{b},Y}$	0,1697	0,00168	s^{-1}				
$r_{0,Y}$	0,01	0,000408	s^{-1}				
$r_{\text{n},Y}$	0,1597	0,00173	s^{-1}				
ε_Y	0,523	0,0209	$\text{Bq}^{-1} \text{s}^{-1}$	-32,569	$\text{Bq}^2 \text{s}^2 \text{L}^{-1}$	-0,681	BqsL^{-1}
λ_{Sr}	$7,55 \cdot 10^{-10}$		s^{-1}				
λ_Y	$3 \cdot 10^{-6}$		s^{-1}				
η_{Sr}	0,755	0,0453	1	-22,561	BqsL^{-1}	-1,022	BqsL^{-1}
η_Y	0,859	0,0258	1	-19,830	BqsL^{-1}	-0,511	BqsL^{-1}
v	0,4	0,004	L	-42,584	BqsL^{-2}	-0,170	BqsL^{-1}

x_i	Wert	$u(x_i)$	Einheit	$\frac{\partial w}{\partial x_i}$	Einheit	$\frac{\partial w}{\partial x_i} u(x_i)$	Einheit
t_0	60000		s				
t_Y	60000		s				
t_1	0		s				
t_3	2287800		s				
t_4	2970300		s				
t_5	3232800		s				
$a_{V,90}$	2,721	0,216	BqL ⁻¹				

6.3.7 Berechnung der Standardunsicherheit $\tilde{u}(\tilde{a}_{V,90})$

Die Standardunsicherheit $\tilde{u}(\tilde{a}_{V,90})$ als Funktion des wahren Wertes $\tilde{a}_{V,90} = \tilde{r}_{n,Y} w = (r_{b,Y} - r_{0,Y}) \cdot w$ ergibt sich mit $r_{b,Y} = \frac{\tilde{a}_{V,90}}{w} + r_{0,Y}$ über

$$\begin{aligned} \tilde{u}^2(\tilde{a}_{V,90}) &= \tilde{r}_{n,Y}^2 \cdot u^2(w) + w^2 \cdot u^2(\tilde{r}_{n,Y}) \\ &= \tilde{a}_{V,90}^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(w) + w^2 \left(\frac{\tilde{a}_{V,90}}{t_Y w} + \frac{r_{0,Y}}{t_Y} + \frac{r_{0,Y}}{t_0} \right)^2. \end{aligned} \quad (6.82)$$

6.3.8 Berechnung der Erkennungsgrenze $a_{V,90}^*$

Für $\alpha = 0,05$ beträgt das Quantil $k_{1-\alpha} = 1,645$ der standardisierten Normalverteilung $\Phi(k_{1-\alpha})$. Damit ergibt sich eine Erkennungsgrenze für die Aktivitätskonzentration von

$$a_{V,90}^* = k_{1-\alpha} \tilde{u}(0) = k_{1-\alpha} \cdot \sqrt{w^2 \left(\frac{r_{0,Y}}{t_Y} + \frac{r_{0,Y}}{t_0} \right)} = 0,0162 \frac{\text{Bq}}{\text{L}}. \quad (6.83)$$

Das primäre Messergebnis $a_{V,90}$ liegt über der Erkennungsgrenze $a_{V,90}^*$.

6.3.9 Berechnung der Nachweisgrenze $a_{V,90}^\#$

Für $\beta = 0,05$ beträgt $k_{1-\beta} = 1,645$. Damit ergibt sich eine iterativ berechnete Nachweisgrenze von

$$\begin{aligned}
 a_{V,90}^{\#} &= a_{V,90}^* + k_{1-\beta} \tilde{u}(a_{V,90}^{\#}) \\
 &= a_{V,90}^* + k_{1-\beta} \sqrt{a_{V,90}^{\#2} \cdot u_{\text{rel}}^2(w) + w^2 \left(\frac{a_{V,90}^{\#}}{t_Y w} + \frac{r_{0,Y}}{t_Y} + \frac{r_{0,Y}}{t_0} \right)} \\
 &= 0,0337 \frac{\text{Bq}}{\text{L}}.
 \end{aligned} \tag{6.84}$$

Der Richtwert $a_{V,r}$ liegt über der Nachweisgrenze $a_{V,90}^{\#}$.

6.3.10 Berechnung der unteren und oberen Vertrauensgrenze $a_{V,90}^{\triangleleft}$ und $a_{V,90}^{\triangleleft}$

Da das primäre Messergebnis $a_{V,90}$ über der Erkennungsgrenze $a_{V,90}^*$ liegt, werden die Vertrauensgrenzen berechnet. Als untere und obere Vertrauensgrenze ergeben sich für die Aktivitätskonzentration von ^{90}Sr

$$a_{V,90}^{\triangleleft} = a_{V,90} - k_p u(a_{V,90}) = 2,297 \frac{\text{Bq}}{\text{L}} \tag{6.85}$$

und
$$a_{V,90}^{\triangleright} = a_{V,90} + k_q u(a_{V,90}) = 3,144 \frac{\text{Bq}}{\text{L}}. \tag{6.86}$$

Die Quantile betragen dabei $k_p = 1,960$ und $k_q = 1,960$ mit den Wahrscheinlichkeiten $p = \kappa(1 - \gamma/2) = 0,975$ und $q = 1 - \kappa\gamma/2 = 0,975$ und dem Wert der standardisierten Normalverteilung $\kappa = \Phi(a_{V,90} / u(a_{V,90})) = 1$.

6.3.11 Berechnung des besten Schätzwertes $\hat{a}_{V,90}$ mit der Standardunsicherheit $u(\hat{a}_{V,90})$

Als bester Schätzwert $\hat{a}_{V,90}$ für die Aktivitätskonzentration von ^{90}Sr im Modellwasser ergibt sich

$$\hat{a}_{V,90} = a_{V,90} + \frac{u(a_{V,90}) \cdot \exp\left(-a_{V,90}^2 / (2u^2(a_{V,90}))\right)}{\kappa \sqrt{2\pi}} = 2,721 \frac{\text{Bq}}{\text{L}}. \tag{6.87}$$

Die zugehörige Standardunsicherheit beträgt

$$u(\hat{a}_{V,90}) = \sqrt{u^2(a_{V,90}) - (\hat{a}_{V,90} - a_{V,90}) \hat{a}_{V,90}} = 0,216 \frac{\text{Bq}}{\text{L}}. \tag{6.88}$$

6.3.12 Dokumentation

Tabelle 6.13: Vorgaben

Vorgewählte Parameter		Einheit	Berechnete Parameter					
α	0,05	1	$k_{1-\alpha}$	1,645	$a_{V,90} / u(a_{V,90})$	12,597	$p(\kappa)$	0,975
β	0,05	1	$k_{1-\beta}$	1,645	$\kappa = \Phi(a_{V,90} / u(a_{V,90}))$	1	$q(\kappa)$	0,975
γ	0,05	1	$k_{1-\gamma/2}$	1,960			k_p	1,960
$a_{V,r}$	1	BqL ⁻¹					k_q	1,960

Tabelle 6.14: Auswertung der Messung

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	$u_{rel}(x_i)$
Bruttozählrate der Y-Messung	$r_{b,Y}$	0,170	0,00168	s ⁻¹	0,0099
Nulleffektzählrate	$r_{0,Y}$	0,01	0,000408	s ⁻¹	0,0408
Nettozählrate der Y-Messung	$r_{n,Y}$	0,160	0,00173	s ⁻¹	0,0108
Nachweiswahrscheinlichkeit von ⁹⁰ Y	ε_Y	0,523	0,0209	Bq ⁻¹ s ⁻¹	0,04
Zerfallskonstante von ⁹⁰ Sr	λ_{Sr}	$7,55 \cdot 10^{-10}$		Bq ⁻¹ s ⁻¹	
Zerfallskonstante von ⁹⁰ Y	λ_Y	$3 \cdot 10^{-6}$		s ⁻¹	
Chemische Ausbeute von ⁹⁰ Sr	η_{Sr}	0,755	0,0453	s ⁻¹	0,06
Chemische Ausbeute von ⁹⁰ Y	η_Y	0,859	0,0258	1	0,03
Volumen der Probe	v	0,4	0,004	L	0,01
Messzeit der Nulleffektmessung	t_0	60000		s	
Messzeit der ⁹⁰ Y-Messung	t_Y	60000		s	
Probennahmezeitpunkt	t_1	0			
Zeitpunkt der Messung des Sr-Präparats	t_2	2479320			
Messende der ersten Y-Fällung	t_3	2287800			
Messende der zweiten Y-Fällung	t_4	2970300		s	
Messende des Y-Präparats	t_5	3232800		s	
Kalibrierfaktor	w	17,0337	1,341	BqsL ⁻¹	0,0787
Aktivitätskonzentration von ⁹⁰ Sr	$a_{V,90}$	2,721	0,216	BqL ⁻¹	0,0795

Tabelle 6.15: Ergebnis und charakteristische Grenzen

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	$u_{rel}(x_i)$
Aktivitätskonzentration von ⁹⁰ Sr	$a_{V,90}$	2,721	0,216	BqL ⁻¹	0,0795
Erkennungsgrenze	$a_{V,90}^*$	0,0162		BqL ⁻¹	
Nachweisgrenze	$a_{V,90}^\#$	0,0337		BqL ⁻¹	
Untere Vertrauensgrenze	$a_{V,90}^\triangleleft$	2,297		BqL ⁻¹	
Obere Vertrauensgrenze	$a_{V,90}^\triangleright$	3,144		BqL ⁻¹	
Bester Schätzwert	$\hat{a}_{V,90}$	2,721	0,216	BqL ⁻¹	0,0795

6.3.13 Beurteilung

Das primäre Messergebnis $a_{V,90}$ liegt über der Erkennungsgrenze $a_{V,90}^*$. Es wurde eine Aktivitätskonzentration von ^{90}Sr erkannt.

Der Richtwert $a_{V,r} = 1 \text{ BqL}^{-1}$ liegt über der Nachweisgrenze $a_{V,90}^{\#} = 0,0337 \text{ BqL}^{-1}$. Das Messverfahren ist als Nachweisverfahren für den Messzweck geeignet.

7 Ausscheidungsanalytik

Bei den in diesem Kapitel behandelten Anwendungsbeispielen zur Ausscheidungsanalytik werden nach [BMU 2007] in einer behördlich bestimmten Inkorporationsmessstelle nach § 41 Abs. 6 StrSchV Messungen der Aktivität in Ausscheidungsproben von beruflich strahlenexponierten Personen vorgenommen. Es werden dazu in einem Messlabor Urin- oder Stuhlproben zur Überwachung auf α - und β -Strahler analysiert. Mit einem jeweils geeigneten Messverfahren wird die Aktivität ermittelt.

Es wird in diesem Kapitel gezeigt, dass verwendete Messverfahren nicht immer den strengen Anforderungen eines Regelwerks entsprechen. In diesem Fall überschreitet die Nachweisgrenze den Richtwert und das Messverfahren muss verbessert oder abgelehnt werden. Außerdem wird in einem Abschnitt gezeigt, wie verfahren wird, wenn das primäre Messergebnis die Erkennungsgrenze nicht überschreitet und kein physikalischer Effekt erkannt wird.

Das in Abschnitt 7.1 verwendete Modell der Auswertung für die Ermittlung der Aktivität von ^{241}Am enthält einen einfachen Kalibrierfaktor, dessen Standardunsicherheit ohne Sensitivitätskoeffizienten berechnet werden kann.

Bei der Ermittlung der Aktivität von ^{90}Sr wird in Abschnitt 7.2 ein komplizierteres Modell verwendet. Die Sensitivitätskoeffizienten müssen berechnet werden. Da der physikalische Effekt bei der Berechnung der Erkennungsgrenze nicht erkannt wird, entfallen in diesem Beispiel die Berechnungen der Vertrauensgrenzen und des besten Schätzwertes.

Für die Berechnung der Aktivität von ^{232}Th in einer Urinprobe werden in Abschnitt 7.3 für die Ermittlung des Untergrunds eine Reihe von Blindproben gemessen. Bei der Vorbereitung der Daten muss daher mit einem χ^2 -Test überprüft werden, ob die Messwerte poissonverteilt sind, um die Standardunsicherheit auf die richtige Art zu berechnen.

7.1 Messung der Aktivität von Americium-241 mittels α -Spektrometrie in einer Ausscheidungsprobe

7.1.1 Einleitung

Eine 24h-Urin-Probe wird α -spektrometrisch auf ^{241}Am untersucht. Aus der gemessenen Anzahl der Bruttoimpulse wird die Aktivität in der Ausscheidungsprobe ermittelt.

7.1.2 Aufgabenstellung

Die Standardunsicherheiten werden nach GUM [JCGM 2008a] berechnet. Die charakteristischen Grenzen werden nach DIN ISO 11929 [DIN 2011] für die Aktivität des ^{241}Am in der Probe angegeben.

Es wird geprüft, ob das primäre Messergebnis oberhalb der Erkennungsgrenze liegt und eine Aktivität von ^{241}Am erkannt wird. Ist dies der Fall, kann im Anschluss eine Körperdosis berechnet und bewertet werden. Das Verfahren dazu ist [BMU 2007] zu entnehmen.

Die Nachweisgrenze wird mit dem Richtwert aus [BMU 2007] verglichen, um zu prüfen, ob das Messverfahren geeignet ist. Dieser Richtwert beträgt $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ Bq/d}$ für ^{241}Am . Da es sich um eine 24h-Urin-Probe handelt, darf der Wert von $a_r = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ Bq}$ nicht überschritten werden.

7.1.3 Modell der Auswertung und Standardunsicherheit

Die Gleichung

$$A = \frac{A_{\text{tr}}}{V_A} \frac{N_p/t_m - N_{p,0}/t_0}{N_t/t_m - N_{t,0}/t_0} = \frac{A_{\text{tr}}}{V_A} \frac{R_p - R_{p,0}}{R_t - R_{t,0}} \quad (7.1)$$

liefert durch Umformen das Modell der Auswertung

$$A = (R_p - R_{p,0}) \frac{A_{\text{tr}}}{(R_t - R_{t,0})} V_A = (R_p - R_{p,0}) \cdot W = R_{p,n} \cdot W. \quad (7.2)$$

Die Messgröße A ist dabei die Aktivität des ^{241}Am in der Probe. Außerdem sind

$A_{\text{tr}}, a_{\text{tr}}$	Aktivität des Tracers [Bq],
T_0, t_0	Messzeit der Nulleffektmessung [s],
T_m, t_m	Messzeit der Bruttomessung des Kalibrierpräparats und der Probe [s],
N_t, n_t	Anzahl der Bruttoimpulse im Bereich des Tracerpeaks im Spektrum,
$N_{t,0}, n_{t,0}$	Anzahl der Nulleffektimpulse im Bereich des Tracerpeaks im Spektrum,
N_p, n_p	Anzahl der Bruttoimpulse im Bereich des auszuwertenden Radionuklids,
$N_{p,0}, n_{p,0}$	Anzahl der Nulleffektimpulse im Bereich des auszuwertenden Radionuklids,
V_A, v_A	Volumenanteil des eingesetzten Urins [1],
R_p, r_p	Bruttozählrate der Probe [s^{-1}],
$R_{p,0}, r_{p,0}$	Nulleffektzählrate der Probe [s^{-1}],
R_t, r_t	Bruttozählrate des Tracers [s^{-1}],
$R_{t,0}, r_{t,0}$	Nulleffektzählrate des Tracers [s^{-1}],
W, w	Kalibrierfaktor [Bq s],
$u(x)$	zugehörige Standardunsicherheit zum Wert x .

Es ergibt sich der Messwert a der Messgröße A mit

$$a = r_n w = (r_p - r_{p,0}) w = \left(\frac{n_p}{t_m} - \frac{n_{p,0}}{t_0} \right) w \quad (7.3)$$

Die Standardunsicherheit $u(a)$ der Messgröße A zum Messwert a berechnet sich über

$$\begin{aligned} u^2(a) &= r_n^2 \cdot u^2(w) + w^2 \cdot u^2(r_n) \\ &= a^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(w) + w^2 \cdot \left(\frac{n_p}{t_m^2} + \frac{n_{p,0}}{t_0^2} \right) \end{aligned} \quad (7.4)$$

Der Kalibrierfaktor

$$w = \frac{a_{\text{tr}}}{\left(\frac{n_t}{t_m} - \frac{n_{t,0}}{t_0} \right)} v_A = \frac{a_{\text{tr}}}{(r_t - r_{t,0})} v_A = \frac{a_{\text{tr}}}{r_{t,n}} v_A \quad (7.5)$$

hat die relative Standardunsicherheit

$$u_{\text{rel}}(w) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(a_{\text{tr}}) + u_{\text{rel}}^2(r_{t,n})} \quad (7.6)$$

7.1.4 Vorbereitung der Eingangsdaten sowie Vorgaben

Die Wahrscheinlichkeiten der Entscheidungsfehler werden mit $\alpha = \beta = 5\%$ und das Vertrauensniveau mit $1 - \gamma = 95\%$ vorgegeben.

Die Standardunsicherheiten des Volumenanteils und der Zeiten werden vernachlässigt.

Weitere Messdaten befinden sich in Tabelle 7.1.

Tabelle 7.1: Eingabegrößen und Messdaten

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	Typ	$u_{\text{rel}}(x_i)$
Aktivität des Tracers	a_{tr}	0,03	0,0015	Bq	B	0,05
Messzeit der Nulleffektmessung	t_0	$1,58 \cdot 10^5$		s		
Messzeit der Bruttomessung	t_m	$1,58 \cdot 10^5$		s		
Anzahl der Bruttoimpulse im Bereich des Tracerpeaks	n_t	815	28,548	1	A	0,035
Anzahl der Nulleffektimpulse im Bereich des Tracerpeaks	$n_{t,0}$	3	1,732	1	A	0,577
Anzahl der Bruttoimpulse im Bereich des auszuwertenden Radionuklids	n_p	815	28,548	1	A	0,035
Anzahl der Nulleffektimpulse im Bereich des auszuwertenden Radionuklids	$n_{p,0}$	5	2,236	1	A	0,438

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	Typ	$u_{\text{rel}}(x_i)$
Volumenanteil des eingesetzten Urins	v_A	1		1		
Bruttozählrate Tracer	r_t	0,00516	$1,807 \cdot 10^{-4}$	s^{-1}	A	0,035
Nulleffektzählrate Tracer	$r_{t,0}$	$1,899 \cdot 10^{-5}$	$1,096 \cdot 10^{-5}$	s^{-1}	A	0,577
Bruttozählrate Probe	r_p	0,00516	$1,807 \cdot 10^{-4}$	s^{-1}	A	0,035
Nulleffektzählrate Probe	$r_{p,0}$	$3,165 \cdot 10^{-5}$	$1,415 \cdot 10^{-5}$	s^{-1}	A	0,438

7.1.5 Messung des Untergrundes

Die Messung des Nulleffekts im Bereich des Tracers ergibt $n_{t,0} = 3$ und damit eine Zählrate von

$$r_{t,0} = \frac{3}{1,58 \cdot 10^5 \text{ s}} = 1,899 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}. \quad (7.7)$$

Die Standardunsicherheit ergibt sich zu

$$u(r_{t,0}) = \sqrt{\frac{n_{t,0}}{t_0^2}} = \sqrt{\frac{3}{(1,58 \cdot 10^5 \text{ s})^2}} = 1,096 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}. \quad (7.8)$$

Die Messung des Nulleffekts im Bereich von ^{241}Am ergibt $n_{p,0} = 5$ und damit eine Zählrate von

$$r_{p,0} = \frac{5}{1,58 \cdot 10^5 \text{ s}} = 3,165 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}. \quad (7.9)$$

Die Standardunsicherheit ergibt sich zu

$$u(r_{p,0}) = \sqrt{\frac{n_{p,0}}{t_0^2}} = \sqrt{\frac{5}{(1,58 \cdot 10^5 \text{ s})^2}} = 1,415 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}. \quad (7.10)$$

7.1.6 Berechnung des primären Messergebnisses a mit der Standardunsicherheit $u(a)$

Für die Berechnung des primären Messergebnisses $a = r_{p,n} \cdot w$, die Aktivität von ^{241}Am in der Probe, werden zunächst der Kalibrierfaktor w und die zugehörige Standardunsicherheit $u(w)$ bestimmt.

Der Kalibrierfaktor w ergibt sich mit einer Nettozählrate des Tracers von $r_{t,n} = \frac{n_t}{t_m} - \frac{n_{t,0}}{t_0} = 0,0514 \text{ s}^{-1}$ zu

$$w = \frac{a_{\text{tr}}}{r_{t,n}} v_A = 5,837 \text{ Bqs}. \quad (7.11)$$

Die relative Standardunsicherheit $u_{\text{rel}}(w)$ und die Standardunsicherheit $u(w)$ ergeben sich zu

$$\begin{aligned}
 u_{\text{rel}}(w) &= \sqrt{u_{\text{rel}}^2(a_{\text{tr}}) + u_{\text{rel}}^2(r_{\text{t}} - r_{\text{t},0})} \\
 &= \sqrt{\frac{u^2(a_{\text{tr}})}{a_{\text{tr}}^2} + \frac{\frac{n_{\text{tr}}}{t_{\text{m}}^2} + \frac{n_{\text{t},0}}{t_0^2}}{(r_{\text{t}} - r_{\text{t},0})^2}} = 0,0611 \quad \text{und} \\
 u(w) &= w \cdot u_{\text{rel}}(w) = 0,357 \text{ Bqs.}
 \end{aligned} \tag{7.12}$$

Mit dem Kalibrierfaktor w beträgt das primäre Messergebnis

$$a = r_{\text{n}} w = (r_{\text{p}} - r_{\text{p},0}) w = 0,0299 \text{ Bq} \tag{7.13}$$

mit der Standardunsicherheit

$$u(a) = \sqrt{r_{\text{n}}^2 \cdot u^2(w) + w^2 \left(\frac{n_{\text{p}}}{t_{\text{m}}^2} + \frac{n_{\text{p},0}}{t_0^2} \right)} = 0,00211 \text{ Bq.} \tag{7.14}$$

7.1.7 Berechnung der Standardunsicherheit $\tilde{u}(\tilde{a})$

Die Standardunsicherheit $\tilde{u}(\tilde{a})$ als Funktion des wahren Wertes $\tilde{a} = \tilde{r}_{\text{n}} w = \left(r_{\text{p}} - \frac{n_{\text{p},0}}{t_0} \right) \cdot w$ ergibt sich

mit $r_{\text{p}} = \frac{\tilde{a}}{w} + \frac{n_{\text{p},0}}{t_0}$ über

$$\begin{aligned}
 \tilde{u}^2(\tilde{a}) &= \tilde{r}_{\text{n}}^2 \cdot u^2(w) + w^2 \cdot u^2(\tilde{r}_{\text{n}}) \\
 &= \tilde{a}^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(w) + w^2 \left(\frac{\tilde{a}}{t_{\text{m}} w} + \frac{n_{\text{p},0}}{t_{\text{m}} t_0} + \frac{n_{\text{p},0}}{t_0^2} \right).
 \end{aligned} \tag{7.15}$$

7.1.8 Berechnung der Erkennungsgrenze a^*

Für $\alpha = 0,05$ beträgt das Quantil $k_{1-\alpha} = 1,645$ der standardisierten Normalverteilung $\Phi(k_{1-\alpha})$. Damit ergibt sich eine Erkennungsgrenze für die Aktivität von

$$\begin{aligned}
 a^* &= k_{1-\alpha} \tilde{u}(0) \\
 &= k_{1-\alpha} \cdot \sqrt{w^2 \left(\frac{n_{\text{p},0}}{t_{\text{m}} t_0} + \frac{n_{\text{p},0}}{t_0^2} \right)} \\
 &= 0,000192 \text{ Bq}
 \end{aligned} \tag{7.16}$$

Das primäre Messergebnis a liegt über der Erkennungsgrenze a^* .

7.1.9 Berechnung der Nachweisgrenze $a^\#$

Für $\beta = 0,05$ beträgt $k_{1-\beta} = 1,645$. Damit ergibt sich eine iterativ berechnete Nachweisgrenze von

$$\begin{aligned} a^\# &= a^* + k_{1-\beta} \cdot \tilde{u}(a^\#) \\ &= a^* + k_{1-\beta} \sqrt{a^{\#2} \cdot u_{\text{rel}}^2(w) + w^2 \left(\frac{a^\#}{t_m w} + \frac{n_{g,0}}{t_m t_0} + \frac{n_{g,0}}{t_0^2} \right)} \\ &= 0,000489 \text{ Bq.} \end{aligned} \quad (7.17)$$

Der Richtwert a_r liegt unter der Nachweisgrenze $a^\#$.

7.1.10 Berechnung der unteren und oberen Vertrauensgrenze a^\triangleleft und a^\triangleright

Da das primäre Messergebnis a über der Erkennungsgrenze a^* liegt, werden die Vertrauensgrenzen berechnet. Als untere und obere Vertrauensgrenze ergeben sich für die Aktivität von ^{241}Am

$$a^\triangleleft = a - k_p u(a) = 0,0258 \text{ Bq} \quad (7.18)$$

und

$$a^\triangleright = a + k_q u(a) = 0,0341 \text{ Bq} \quad (7.19)$$

Die Quantile betragen dabei $k_p = 1,960$ und $k_q = 1,960$ mit den Wahrscheinlichkeiten $p = \kappa(1 - \gamma/2) = 0,975$ und $q = 1 - \kappa\gamma/2 = 0,975$ und dem Wert der standardisierten Normalverteilung $\kappa = \Phi(a / u(a)) = 1$.

7.1.11 Berechnung des besten Schätzwertes \hat{a} mit der Standardunsicherheit $u(\hat{a})$

Als bester Schätzwert \hat{a} für die Aktivität von ^{241}Am ergibt sich

$$\hat{a} = a + \frac{u(a) \cdot \exp\left(-a^2 / (2u^2(a))\right)}{\kappa \sqrt{2\pi}} = 0,0299 \text{ Bq.} \quad (7.20)$$

Die zugehörige Standardunsicherheit beträgt

$$u(\hat{a}) = \sqrt{u^2(a) - (\hat{a} - a)\hat{a}} = 0,00211 \text{ Bq.} \quad (7.21)$$

7.1.12 Dokumentation

Tabelle 7.2: Vorgaben

Vorgewählte Parameter		Einheit	Berechnete Parameter					
α	0,05	1	$k_{1-\alpha}$	1,645	$a/u(a)$	14,038	$p(\kappa)$	0,975
β	0,05	1	$k_{1-\beta}$	1,645	$\kappa = \Phi(a/u(a))$	1	$q(\kappa)$	0,975
γ	0,05	1	$k_{1-\gamma/2}$	1,960			k_p	1,960
$a_{V,r}$	$1,07 \cdot 10^{-4}$	Bq L ⁻¹					k_q	1,960

Tabelle 7.3: Auswertung der Messung

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	$u_{rel}(x_i)$
Traceraktivität	a_{tr}	0,03	0,0015	Bq	0,05
Nulleffektmesszeit	t_0	$1,58 \cdot 10^5$		s	
Bruttomesszeit	t_m	$1,58 \cdot 10^5$		s	
Anzahl der Bruttoimpulse der Tracers	n_t	815	28,548	1	0,035
Anzahl der Nulleffektimpulse des Tracers	$n_{t,0}$	3	1,732	1	0,577
Anzahl der Bruttoimpulse der Probe	n_p	815	28,548	1	0,035
Anzahl der Nulleffektimpulse der Probe	$n_{p,0}$	5	2,236	1	0,438
Volumenanteil der Probe	v_A	1		1	
Bruttozählrate Probe	r_p	0,00516	$1,807 \cdot 10^{-4}$	s ⁻¹	0,035
Nulleffektzählrate Probe	$r_{p,0}$	$3,165 \cdot 10^{-5}$	$1,415 \cdot 10^{-5}$	s ⁻¹	0,438
Bruttozählrate Tracer	r_t	0,00516	$1,807 \cdot 10^{-4}$	s ⁻¹	0,035
Nulleffektzählrate Tracer	$r_{t,0}$	$1,899 \cdot 10^{-5}$	$1,096 \cdot 10^{-5}$	s ⁻¹	0,577
Kalibrierfaktor	w	5,837	0,367	Bq s	0,0619
Aktivität von ²⁴¹ Am	a_V	0,0299	0,00211	Bq	0,0712

Tabelle 7.4: Ergebnis und charakteristische Grenzen

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	$u_{rel}(x_i)$
Aktivität von ²⁴¹ Am	a	0,0299	0,00211	Bq	0,0712
Erkennungsgrenze	a^*	0,000192		Bq	
Nachweisgrenze	$a^\#$	0,000489		Bq	
Untere Vertrauensgrenze	$a^<$	0,0258		Bq	
Obere Vertrauensgrenze	$a^>$	0,0341		Bq	
Bester Schätzwert	\hat{a}	0,0299	0,00211	Bq	0,0712

7.1.13 Beurteilung

Das primäre Messergebnis a liegt über der Erkennungsgrenze a^* . Es wurde eine Aktivität von ^{241}Am in der Ausscheidungsprobe erkannt. Eine Berechnung der Körperdosis kann nach [BMU 2007] vorgenommen werden.

Die Nachweisgrenze $a^\# = 4,89 \cdot 10^{-4} \text{ Bq}$ liegt über dem Richtwert $a_r = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ Bq}$. Das Messverfahren ist unter den hier gemachten Annahmen und mit den vorliegenden Daten nicht als Nachweisverfahren für den Messzweck geeignet. Die erkannte Aktivität liegt jedoch über der Nachweisgrenze und damit liegt der falsch negative Entscheidungsfehler unter $\beta = 5\%$.

7.2 Messung der Aktivität von Strontium-90 mittels β -Spektrometrie in einer Ausscheidungsprobe

7.2.1 Einleitung

Eine Urin-Probe wird auf ^{90}Sr untersucht.

7.2.2 Aufgabenstellung

Bei der Bestimmung der Aktivität von ^{90}Sr wird das Strontium aus der Probe als Strontiumcarbonat (SrCO_3) gefällt und die Zählrate mit einem β -Low-Level-Zähler gemessen (r_b). Unter Bezugnahme der Zerfallskorrekturen, Nachweiswahrscheinlichkeiten und chemischen Ausbeuten werden die Zählrate und die Aktivität des ^{90}Sr in der Ausscheidungsprobe ermittelt.

Die Standardunsicherheiten werden nach GUM [JCGM 2008a] berechnet. Die charakteristischen Grenzen werden nach DIN ISO 11929 [DIN 2011] für die Aktivität des ^{90}Sr in der Probe angegeben.

Es wird geprüft, ob das primäre Messergebnis oberhalb der Erkennungsgrenze liegt und eine Aktivität von ^{90}Sr erkannt wird. Ist dies der Fall, kann im Anschluss eine Körperdosis berechnet und bewertet werden. Dieses weitere Verfahren ist [BMU 2007] zu entnehmen.

Die Nachweisgrenze wird mit dem Richtwert aus [BMU 2007] verglichen, um zu prüfen, ob das Messverfahren für den Messzweck geeignet ist. Dieser Richtwert beträgt $0,69 \text{ Bq d}^{-1}$ für ^{90}Sr . Da es sich um eine 24h-Urin-Probe handelt, darf der Wert von $a_r = 0,69 \text{ Bq}$ nicht überschritten werden.

7.2.3 Modell der Auswertung und Standardunsicherheit

Das Modell der Auswertung

$$A = (R_b - R_0)W = R_n W \quad (7.22)$$

mit dem Kalibrierfaktor

$$W = e^{-\lambda_{\text{Sr}}(T_1 - T_c)} \frac{V_A}{H} \left(\frac{1}{\varepsilon_{\text{Sr}}} - \frac{1}{\varepsilon_{\text{Y}}} \frac{\lambda_{\text{Y}}}{\lambda_{\text{Y}} - \lambda_{\text{Sr}}} \left(e^{-\lambda_{\text{Sr}}(T_2 - T_c)} - e^{-\lambda_{\text{Y}}(T_2 - T_c)} \right) \right) \quad (7.23)$$

liefert die Messgröße A , die Aktivität von ^{90}Sr in der Urinprobe. Dabei sind:

R_b, r_b	Bruttozählrate der SrCO_3 -Messung [s^{-1}],
R_0, r_0	Nulleffektzählrate [s^{-1}],
R_n, r_n	Nettozählrate der SrCO_3 -Messung [s^{-1}],
$E_{\text{Sr}}, \varepsilon_{\text{Sr}}$	Nachweiswahrscheinlichkeit von ^{90}Sr [$\text{Bq}^{-1} \text{s}^{-1}$],
$E_{\text{Y}}, \varepsilon_{\text{Y}}$	Nachweiswahrscheinlichkeit von ^{90}Y [$\text{Bq}^{-1} \text{s}^{-1}$],
$\lambda_{\text{Sr}}, \lambda_{\text{Sr}}$	Zerfallskonstante von ^{90}Sr [s^{-1}],
$\lambda_{\text{Y}}, \lambda_{\text{Y}}$	Zerfallskonstante von ^{90}Y [s^{-1}],
H, η	relative chemische Ausbeute [1],
V_A, v_A	Volumenanteil der Probe [1],
T_0, t_0	Messzeit der Nulleffektmessung [s],
T_c, t_c	Messzeit der SrCO_3 -Messung [s],
T_1, t_1	vergangene Zeit vom Ausscheidungszeitpunkt bis zur SrCO_3 -Messung [s],
T_2, t_2	vergangene Zeit von der ersten Y-Abtrennung bis zur SrCO_3 -Messung [s],
W, w	Kalibrierfaktor [Bq s],
$u(x)$	zugehörige Standardunsicherheit zum Wert x .

Es ergibt sich der Messwert a der Messgröße A mit

$$a = r_n w = (r_b - r_0) w \quad (7.24)$$

Die Standardunsicherheit $u(a)$ der Messgröße A zum Messwert a ergibt sich über

$$\begin{aligned} u^2(a) &= r_n^2 \cdot u^2(w) + w^2 \cdot u^2(r_n) \\ &= a^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(w) + w^2 \cdot \left(\frac{r_b}{t_c} + \frac{r_0}{t_0} \right). \end{aligned} \quad (7.25)$$

Der Kalibrierfaktor w ist

$$w = e^{-\lambda_{\text{Sr}}(t_1 - t_c)} \frac{v_A}{\eta} \left(\frac{1}{\varepsilon_{\text{Sr}}} - \frac{1}{\varepsilon_{\text{Y}}} \frac{\lambda_{\text{Y}}}{\lambda_{\text{Y}} - \lambda_{\text{Sr}}} \left(e^{-\lambda_{\text{Sr}}(t_2 - t_c)} - e^{-\lambda_{\text{Y}}(t_2 - t_c)} \right) \right) \quad (7.26)$$

mit einer Standardunsicherheit $u(w)$, die sich mit den Sensitivitätskoeffizienten $\partial w / \partial x_i$ berechnen lassen über

$$u^2(w) = \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial w}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i). \quad (7.27)$$

7.2.4 Vorbereitung der Eingangsdaten sowie Vorgaben

Die Wahrscheinlichkeiten der Entscheidungsfehler werden mit $\alpha = \beta = 5\%$ und das Vertrauensniveau mit $1 - \gamma = 95\%$ vorgegeben.

Die chemische Ausbeute η_{Sr} von ^{90}Sr wird durch Markierung mit ^{85}Sr ermittelt. Die relative Standardunsicherheit liegt bei $u_{\text{rel}}(\eta) = 0,06$.

Die Nachweiswahrscheinlichkeiten ε_{Sr} und ε_{Y} werden mittels Aktivitätsnormalen ermittelt. Ihre relativen Standardunsicherheiten liegen für ε_{Sr} bei $u_{\text{rel}}(\varepsilon_{\text{Sr}}) = 0,07$ und für ε_{Y} bei $u_{\text{rel}}(\varepsilon_{\text{Y}}) = 0,04$.

Die Standardunsicherheiten der Zerfallskonstanten und der Zeiten werden vernachlässigt.

Weitere Daten befinden sich in Tabelle 7.5.

Tabelle 7.5: Eingabegrößen und Messdaten

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	Typ	$u_{\text{rel}}(x_i)$
Bruttozählrate der SrCO_3 -Messung	r_b	0,0104	0,000417	s^{-1}	A	0,04
Nulleffektzählrate	r_0	0,01	0,000408	s^{-1}	A	0,041
Nettozählrate der SrCO_3 -Messung	r_n	0,000433	0,000584	s^{-1}	A	1,348
Nachweiswahrscheinlichkeit von ^{90}Sr	ε_{Sr}	0,418	0,0293	$\text{Bq}^{-1}\text{s}^{-1}$	A	0,07
Nachweiswahrscheinlichkeit von ^{90}Y	ε_{Y}	0,523	0,00209	$\text{Bq}^{-1}\text{s}^{-1}$	B	0,04
Zerfallskonstante von ^{90}Sr	λ_{Sr}	$7,55 \cdot 10^{-10}$		s^{-1}	B	
Zerfallskonstante von ^{90}Y	λ_{Y}	$3 \cdot 10^{-6}$		s^{-1}	B	
Relative chemische Ausbeute	η	0,694	0,0416	1	B	0,06
Volumenanteil der Probe	v_A	0,3315	0,00663	1	B	0,02
Messzeit der Nulleffektmessung	t_0	60000		s		
Messzeit der SrCO_3 -Messung	t_c	60000		s		
Zeit zwischen der Ausscheidung bis zur SrCO_3 -Messung	t_1	637080		s		
Zeit zwischen der ersten Y-Abtrennung bis zur SrCO_3 -Messung	t_2	79080		s		

7.2.5 Messung des Untergrundes

Die Messung des Nulleffekts ergibt eine Zählrate von

$$r_0 = 0,01 \text{ s}^{-1}. \quad (7.28)$$

Die Standardunsicherheit beträgt

$$u(r_0) = \sqrt{\frac{r_0}{t_0}} = \sqrt{\frac{0,01 \text{ s}^{-1}}{60000 \text{ s}}} = 0,000408 \text{ s}^{-1}. \quad (7.29)$$

7.2.6 Berechnung des primären Messergebnisses a mit der Standardunsicherheit $u(a)$

Für die Berechnung des primären Messergebnisses $a = r_n \cdot w$, der Aktivität von ^{90}Sr in der Probe, werden zunächst der Kalibrierfaktor w und die zugehörige Standardunsicherheit $u(w)$ bestimmt.

Der Kalibrierfaktor w ergibt sich zu

$$w = e^{-\lambda_{\text{Sr}}(t_1-t_c)} \frac{v_A}{\eta} \left(\frac{1}{\varepsilon_{\text{Sr}}} - \frac{1}{\varepsilon_{\text{Y}}} \frac{\lambda_{\text{Y}}}{\lambda_{\text{Y}} - \lambda_{\text{Sr}}} \left(e^{-\lambda_{\text{Sr}}(t_2-t_c)} - e^{-\lambda_{\text{Y}}(t_2-t_c)} \right) \right) \quad (7.30)$$

$$= 1,091 \text{ Bq s}$$

Die für die Standardunsicherheit $u(w)$ benötigten Sensitivitätskoeffizienten $\partial w / \partial x_i$ ergeben sich zu

$$\frac{\partial w}{\partial \varepsilon_{\text{Sr}}} = -\frac{v_A}{\varepsilon_{\text{Sr}}^2} e^{-\lambda_{\text{Sr}}(t_1-t_c)} = -2,733 \text{ Bq}^2 \text{ s}^2, \quad (7.31)$$

$$\frac{\partial w}{\partial \varepsilon_{\text{Y}}} = e^{-\lambda_{\text{Sr}}(t_1-t_c)} \frac{v_A}{\eta} \frac{1}{\varepsilon_{\text{Y}}^2} \frac{\lambda_{\text{Y}}}{\lambda_{\text{Y}} - \lambda_{\text{Sr}}} \left(e^{-\lambda_{\text{Sr}}(t_2-t_c)} - e^{-\lambda_{\text{Y}}(t_2-t_c)} \right) = 0,0971 \text{ Bq}^2 \text{ s}^2, \quad (7.32)$$

$$\frac{\partial w}{\partial \eta} = -\frac{1}{\eta} w = -1,573 \text{ Bq s}, \quad (7.33)$$

$$\frac{\partial w}{\partial v_A} = \frac{1}{v_A} w = 3,292 \text{ Bq s}. \quad (7.34)$$

Die Standardunsicherheit $u(w)$ ergibt sich damit über

$$u^2(w) = \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial w}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) \quad (7.35)$$

zu

$$u(w) = 0,106 \text{ Bq s}. \quad (7.36)$$

Mit dem Kalibrierfaktor w beträgt das primäre Messergebnis

$$a = r_n \cdot w = (r_b - r_0) \cdot w = 4,726 \cdot 10^{-4} \text{ Bq} \quad (7.37)$$

mit der Standardunsicherheit

$$u(a) = \sqrt{r_n^2 \cdot u^2(w) + w^2 \left(\frac{r_b}{t_c} + \frac{r_0}{t_0} \right)} = 6,386 \cdot 10^{-4} \text{ Bq.} \quad (7.38)$$

Tabelle 7.6: Sensitivitätskoeffizienten und Standardunsicherheiten

Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	$\frac{\partial w}{\partial x_i}$	Einheit	$\frac{\partial w}{\partial x_i} u(x_i)$	Einheit
r_b	0,0104	0,000417	s ⁻¹				
r_0	0,01	0,000408	s ⁻¹				
r_n	0,000433	0,000584	s ⁻¹				
ε_{Sr}	0,418	0,00418	Bq ⁻¹ s ⁻¹	-2,733	Bq ² s ²	-0,0800	Bq s
ε_Y	0,523	0,00523	Bq ⁻¹ s ⁻¹	0,0971	Bq ² s ²	$2,032 \cdot 10^{-4}$	Bq s
λ_{Sr}	$7,55 \cdot 10^{-10}$		s ⁻¹				
λ_Y	$3 \cdot 10^{-6}$		s ⁻¹				
η	0,694	0,0416	1	-1,573	Bq s	-0,0655	Bq s
v_A	0,3315	0,00663	1	-3,292	Bq s	-0,0218	Bq s
t_0	60000		s				
t_c	60000		s				
t_1	637080		s				
t_2	79080		s				
a	$4,726 \cdot 10^{-4}$	$6,386 \cdot 10^{-4}$	Bq				

7.2.7 Berechnung der Standardunsicherheit $\tilde{u}(\tilde{a})$

Die Standardunsicherheit $\tilde{u}(\tilde{a})$ als Funktion des wahren Wertes $\tilde{a} = \tilde{r}_n w = (r_b - r_0) w$ ergibt sich mit

$r_b = \frac{\tilde{a}}{w} + r_0$ über

$$\begin{aligned} \tilde{u}^2(\tilde{a}) &= \tilde{r}_n^2 u^2(w) + w^2 \tilde{u}^2(\tilde{r}_n) \\ &= \tilde{a}^2 u_{\text{rel}}^2(w) + w^2 \left(\frac{\tilde{a}}{t_c w} + \frac{r_0}{t_c} + \frac{r_0}{t_0} \right) \end{aligned} \quad (7.39)$$

7.2.8 Berechnung der Erkennungsgrenze a^*

Für $\alpha = 0,05$ beträgt das Quantil $k_{1-\alpha} = 1,645$ der standardisierten Normalverteilung $\Phi(k_{1-\alpha})$. Damit ergibt sich eine Erkennungsgrenze für die Aktivität von

$$\begin{aligned} a^* &= k_{1-\alpha} \tilde{u}(0) \\ &= k_{1-\alpha} \cdot \sqrt{w^2 \left(\frac{r_0}{t_c} + \frac{r_0}{t_0} \right)} \\ &= 0,00104 \text{ Bq.} \end{aligned} \quad (7.40)$$

Das primäre Messergebnis a liegt unter der Erkennungsgrenze a^* .

7.2.9 Berechnung der Nachweisgrenze $a^\#$

Für $\beta = 0,05$ beträgt $k_{1-\beta} = 1,645$. Damit ergibt sich eine iterativ berechnete Nachweisgrenze von

$$\begin{aligned} a^\# &= a^* + k_{1-\beta} \tilde{u}(a^\#) \\ &= a^* + k_{1-\beta} \sqrt{a^{\#2} \cdot u_{\text{rel}}^2(w) + w^2 \left(\frac{a^\#}{t_c w} + \frac{r_{g,0}}{t_c} + \frac{r_{g,0}}{t_0} \right)} \\ &= 0,00218 \text{ Bq.} \end{aligned} \quad (7.41)$$

Der Richtwert a_r liegt über der Nachweisgrenze $a^\#$.

7.2.10 Berechnung der unteren und oberen Vertrauensgrenze a^\triangleleft und a^\triangleright

Da das primäre Messergebnis a unter der Erkennungsgrenze a^* liegt, entfällt die Berechnung der Vertrauensgrenzen.

7.2.11 Berechnung des besten Schätzwertes \hat{a} mit der Standardunsicherheit $u(\hat{a})$

Da das primäre Messergebnis a unter der Erkennungsgrenze a^* liegt, entfällt die Berechnung des besten Schätzwertes.

7.2.12 Dokumentation

Tabelle 7.7: Vorgaben

Vorgewählte Parameter		Einheit	Berechnete Parameter					
α	0,05	1	$k_{1-\alpha}$	1,645	$a/u(a)$	0,740	$p(\kappa)$	0,752
β	0,05	1	$k_{1-\beta}$	1,645	$\kappa = \Phi(a/u(a))$	0,770	$q(\kappa)$	0,981
γ	0,05	1	$k_{1-\gamma/2}$	1,960			k_p	0,678
$a_{V,r}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	BqL ⁻¹					k_q	2,069

Tabelle 7.8: Auswertung der Messung

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	$u_{\text{rel}}(x_i)$
Bruttozählrate der SrCO ₃ -Messung	r_b	0,0104	0,000417	s ⁻¹	0,04
Nulleffektzählrate	r_0	0,01	0,000408	s ⁻¹	0,041
Nettozählrate der SrCO ₃ -Messung	r_n	0,000433	0,000584	s ⁻¹	1,348
Nachweiswahrscheinlichkeit von ⁹⁰ Sr	ε_{Sr}	0,418	0,0293	Bq ⁻¹ s ⁻¹	0,07
Nachweiswahrscheinlichkeit von ⁹⁰ Y	ε_{Y}	0,523	0,00209	Bq ⁻¹ s ⁻¹	0,04
Zerfallskonstante von ⁹⁰ Sr	λ_{Sr}	$7,55 \cdot 10^{-10}$		s ⁻¹	
Zerfallskonstante von ⁹⁰ Y	λ_{Y}	$3 \cdot 10^{-6}$		s ⁻¹	
Relative chemische Ausbeute	η	0,694	0,04164	1	0,06
Volumenanteil der Probe	v_A	0,3315	0,00663	1	0,02
Messzeit der Nulleffektmessung	t_0	60000		s	
Messzeit der SrCO ₃ -Messung	t_c	60000		s	
Zeit zwischen der ersten Y-Abtrennung bis zur ersten SrCO ₃ -Messung	t_1	637080		s	
Zeit zwischen dem Ausscheidezeitpunkt bis zur ersten SrCO ₃ -Messung	t_2	79080		s	
Kalibrierfaktor	w	1,091	0,106	Bq s L ⁻¹	0,0968
Aktivität von ⁹⁰ Sr	a	$4,726 \cdot 10^{-4}$	$6,386 \cdot 10^{-4}$	Bq	1,351

Tabelle 7.9: Ergebnis und charakteristische Grenzen

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	$u_{\text{rel}}(x_i)$
Aktivität von ⁹⁰ Sr	a	$4,726 \cdot 10^{-4}$	$6,386 \cdot 10^{-4}$	Bq	1,351
Erkennungsgrenze	a^*	0,00103		Bq	
Nachweisgrenze	$a^\#$	0,00218		Bq	

7.2.13 Beurteilung

Das primäre Messergebnis a liegt unter der Erkennungsgrenze a^* . Es wurde keine Aktivität von ^{90}Sr in der Ausscheidungsprobe erkannt. Eine Berechnung der Körperdosis nach [BMU 2007] entfällt.

Der Richtwert $a_r = 0,69 \text{ Bq}$ liegt über der Nachweisgrenze $a^\# = 0,00218 \text{ Bq}$. Das Messverfahren ist als Nachweisverfahren für den Messzweck geeignet.

7.3 Messung der Aktivität von Thorium-232 mittels α -Spekrometrie in einer Ausscheidungsprobe

7.3.1 Einleitung

Eine 24h-Urin-Probe wird α -spektrometrisch auf ^{232}Th untersucht.

7.3.2 Aufgabenstellung

Für die Ermittlung des Untergrunds wird eine Reihe von Blindproben vermessen. Mit einem χ^2 -Test wird überprüft, ob diese Messwerte poissonverteilt sind. Danach wird eine 24h-Urin-Probe α -spektrometrisch auf ^{232}Th untersucht. Aus der gemessenen Anzahl der Bruttoimpulse wird die Aktivität in der Ausscheidungsprobe ermittelt.

Die Standardunsicherheiten werden nach GUM [JCGM 2008a] berechnet. Die charakteristischen Grenzen werden nach DIN ISO 11929 [DIN 2011] für die Aktivität des ^{232}Th in der Probe angegeben.

Es wird geprüft, ob das primäre Messergebnis oberhalb der Erkennungsgrenze liegt und eine Aktivität von ^{232}Th erkannt wird. Ist dies der Fall, kann im Anschluss eine Körperdosis berechnet und bewertet werden. Dieses weitere Verfahren ist [BMU 2007] zu entnehmen.

Die Nachweisgrenze wird mit dem Richtwert aus [BMU 2007] verglichen, um zu prüfen, ob das Messverfahren geeignet ist. Dieser Richtwert beträgt $6,9 \cdot 10^{-5} \text{ Bq d}^{-1}$ für ^{232}Th . Da es sich um eine 24h-Urin-Probe handelt, darf der Wert von $a_r = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ Bq}$ nicht überschritten werden.

7.3.3 Modell der Auswertung und Standardunsicherheit

Das Modell der Auswertung

$$A = \left(\frac{N_b}{T} - \frac{\bar{N}_0}{T} \right) \frac{A_{tr}}{\left(\frac{N_{tr,b}}{T} - \frac{\bar{N}_0}{T} \right)} = (R_b - \bar{R}_0) \frac{A_{tr}}{(R_{tr,b} - \bar{R}_0)} = R_n W \quad (7.42)$$

liefert die Messgröße A , die ausgeschiedene ^{232}Th -Aktivität eines 24h-Urins. Dabei sind:

A_{tr}, a_{tr}	Aktivität des Tracers ^{229}Th [Bq],
T, t	Messzeit [min],
$N_{tr,b}, n_{tr,b}$	Anzahl der Bruttoimpulse im Bereich des Tracerpeaks,
N_b, n_b	Anzahl der Bruttoimpulse im Bereich des auszuwertenden Radionuklids ^{232}Th ,
\bar{N}_0, \bar{n}_0	Anzahl der Impulse der Blindprobenmessungen,
R_b, r_b	Bruttozählrate der Probe [min^{-1}],
\bar{R}_0, \bar{r}_0	mittlere Blindprobenzählrate [min^{-1}],
$R_{tr,b}, r_{tr,b}$	Bruttozählrate des Tracers [min^{-1}],
W, w	Kalibrierfaktor [Bq min],
$u(x)$	zugehörige Standardunsicherheit zum Wert x .

Es ergibt sich der Messwert a der Messgröße A zu

$$a = \left(\frac{n_b}{t} - \frac{n_0}{t} \right) w = (r_b - r_0) w = r_n \cdot w. \quad (7.43)$$

Die Standardunsicherheit $u(a)$ der Messgröße A zum Messwert a berechnet sich über

$$\begin{aligned} u^2(a) &= r_n^2 \cdot u^2(w) + w^2 \cdot u^2(r_n) \\ &= a^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(w) + w^2 \cdot \left(\frac{n_b}{t^2} + \frac{\sigma^2(\bar{n}_0)}{t^2} \right). \end{aligned} \quad (7.44)$$

Der Kalibrierfaktor w ist

$$w = \frac{a_{tr}}{\frac{n_{tr}}{t} - \frac{\bar{n}_0}{t}} = \frac{a_{tr}}{r_{tr} - \bar{r}_0} = \frac{a_{tr}}{r_{tr,n}} \quad (7.45)$$

mit einer relativen Standardunsicherheit von

$$u_{\text{rel}}(w) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(a_{tr}) + u_{\text{rel}}^2(t_{tr,n})}. \quad (7.46)$$

Die Standardabweichung $\sigma(\bar{n}_0)$ der m -fach gemessenen Blindwerte $n_{0,i}$ wird als Standardunsicherheit für den Mittelwert \bar{n}_0 der Blindwertmessung genutzt:

$$u(\bar{n}_0) = \sigma(\bar{n}_0) = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m (n_{0,i} - \bar{n}_0)^2}. \quad (7.47)$$

Mit einem χ^2 -Test kann zusätzlich überprüft werden, ob die gemessenen Blindwerte poissonverteilt sind. Wenn die Blindwerte poissonverteilt sind, kann

$$\sigma(\bar{n}_0) = u(\bar{n}_0) = \sqrt{\bar{n}_0} \quad (7.48)$$

als Standardabweichung bzw. Standardunsicherheit für die gemessenen Blindwerte genutzt werden.

7.3.4 Vorbereitung der Eingangsdaten sowie Vorgaben

Die Wahrscheinlichkeiten der Entscheidungsfehler werden mit $\alpha = \beta = 5\%$ und das Vertrauensniveau mit $1 - \gamma = 95\%$ vorgegeben.

Da als Tracer ^{229}Th benutzt wird, die Probe und der Tracer gleichzeitig gemessen werden und auch die Messzeiten der Blindproben und Proben identisch sind, fallen die für beide Nuklide identischen chemischen Ausbeuten und Ansprechvermögen weg.

Für die Ermittlung des Nulleffekts werden $m = 32$ Blindprobenmessungen vorgenommen. Die gemessenen Blindwerte $n_{0,i}$ ergeben eine mittlere Impulsanzahl von $\bar{n}_0 = 3,063$. Für den Test auf eine Poissonverteilung berechnet sich mit den Messwerten aus Tabelle 7.11 ein χ^2 von

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(n_{0,i} - \bar{n}_0)^2}{\bar{n}_0} = 19,55. \quad (7.49)$$

Als Fehlerwahrscheinlichkeit für den Test wird $\delta = 0,05$ gewählt. Es ergibt sich ein Vergleichswert von

$$\chi^2(1 - \delta; m - 1) = \chi^2(0,95; 31) = 44,99. \quad (7.50)$$

Ein Vergleich der beiden Werte zeigt, dass die Bedingung des χ^2 -Tests

$$\sum_{i=1}^m \frac{(n_{0,i} - \bar{n}_0)^2}{\bar{n}_0} < \chi^2(1 - \delta; m - 1) \quad (7.51)$$

mit $19,55 < 44,99$ (7.52)

erfüllt ist. Die Blindwerte sind demnach poissonverteilt und es kann

$$\sigma(\bar{n}_0) = u(\bar{n}_0) = \sqrt{\bar{n}_0} = 1,75 \quad (7.53)$$

als Standardabweichung bzw. Standardunsicherheit für die gemessenen Blindwerte genutzt werden.

Die Standardunsicherheit der Messzeit wird vernachlässigt. Wegen der hohen Rate $r_{\text{tr},b}$ durch die Aktivität des zugegebenen Tracers ^{229}Th , wird die Korrelation in \bar{r}_0 vernachlässigt.

Weitere Eingangsdaten sowie Standardunsicherheiten befinden sich in Tabelle 7.10.

Tabelle 7.10: Eingabegrößen und Messdaten

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	Typ	$u_{\text{rel}}(x_i)$
Aktivität des Tracers ^{229}Th	a_{tr}	0,0115	0,000575	Bq	B	0,05
Messzeit	t	4000		min		
Anzahl der Bruttoimpulse im Bereich des Tracerpeaks	$n_{\text{tr,b}}$	431	20,761	1	A	0,0481
Anzahl der Bruttoimpulse im Bereich des auszuwertenden Radionuklids ^{232}Th	n_{b}	30	5,4772	1	A	0,183
Anzahl der Impulse der Blindprobenmessungen	\bar{n}_0	3,063	1,75	1	A	0,571
Bruttozählrate der Probe	r_{b}	0,00750	0,00137	min^{-1}	A	0,183
Mittlere Blindprobenzählrate	\bar{r}_0	0,000766	0,000438	min^{-1}	A	0,565
Bruttozählrate des Tracers	$r_{\text{tr,b}}$	0,108	0,00519	min^{-1}	A	0,0481

Tabelle 7.11: Gemessene Anzahl der Impulse bei der Blindwertmessung.

4	3	3	0	4	2	3	3
3	1	3	4	4	4	2	5
6	5	5	1	1	5	2	3
4	3	2	2	4	2	3	2

7.3.5 Messung des Untergrundes

Die Messung der Blindwerte ergeben eine mittlere Anzahl der Impulse von $\bar{n}_0 = 3,063$ und damit eine mittlere Zählrate von

$$\bar{r}_0 = \frac{3,063}{4000 \text{ min}} = 0,000766 \text{ min}^{-1}. \quad (7.54)$$

Die Standardunsicherheit beträgt

$$u(\bar{r}_0) = \frac{\sigma(\bar{n}_0)}{t} = \frac{\sqrt{\bar{n}_0}}{t} = 0,000438 \text{ min}^{-1}. \quad (7.55)$$

7.3.6 Berechnung des primären Messergebnisses a mit der Standardunsicherheit $u(a)$

Für die Berechnung des primären Messergebnisses $a = w \cdot r_{\text{n}}$, der Aktivität des ^{232}Th in der Probe, werden zunächst der Kalibrierfaktor w und die zugehörige Standardunsicherheit $u(w)$ bestimmt.

Der Kalibrierfaktor w ergibt sich mit $n_{\text{tr,b}} = 431$ und $\bar{n}_0 = 3,063$ und damit einer Nettorate des Tracers von $r_{\text{tr,n}} = n_{\text{tr}}/t - \bar{n}_0/t = 0,107 \text{ min}^{-1}$ zu

$$w = \frac{a_{\text{tr}}}{r_{\text{tr},n}} = 0,107 \text{ Bq min} \quad (7.56)$$

mit der relativen Standardunsicherheit

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}(w) &= \sqrt{u_{\text{rel}}^2(a_{\text{tr}}) + u_{\text{rel}}^2(r_{\text{tr}} - \bar{r}_0)} \\ &= \sqrt{\frac{u^2(a_{\text{tr}})}{a_{\text{tr}}^2} + \frac{\frac{n_{\text{tr}}}{t^2} + \frac{\bar{n}_0}{t^2}}{(r_{\text{tr}} - r_0)^2}} \\ &= 0,0698 \end{aligned} \quad (7.57)$$

und der Standardunsicherheit

$$u(w) = w \cdot u_{\text{rel}}(w) = 0,0075 \text{ Bq min} . \quad (7.58)$$

Mit dem Kalibrierfaktor w beträgt das primäre Messergebnis

$$a = r_n w = (r_b - r_0) w = 0,724 \text{ mBq} \quad (7.59)$$

mit der Standardunsicherheit

$$u(a) = \sqrt{a^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(w) + w^2 \left(\frac{n_b}{t^2} + \frac{\bar{n}_0}{t^2} \right)} = 0,163 \text{ mBq} . \quad (7.60)$$

7.3.7 Berechnung der Standardunsicherheit $\tilde{u}(\tilde{a})$

Die Standardunsicherheit $\tilde{u}(\tilde{a})$ als Funktion des wahren Wertes $\tilde{a} = \tilde{r}_n w = \left(r_b - \frac{\bar{n}_0}{t} \right) w$ ergibt sich mit

$$r_b = \frac{\tilde{a}}{w} + \frac{\bar{n}_0}{t} \text{ zu}$$

$$\begin{aligned} \tilde{u}^2(\tilde{a}) &= \tilde{r}_n^2 \cdot u^2(w) + w^2 \cdot u^2(\tilde{r}_n) \\ &= \tilde{a}^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(w) + w^2 \left(\frac{\tilde{a}}{tw} + 2 \frac{\bar{n}_0}{t^2} \right) . \end{aligned} \quad (7.61)$$

7.3.8 Berechnung der Erkennungsgrenze a^*

Für $\alpha = 0,05$ beträgt das Quantil $k_{1-\alpha} = 1,645$ der standardisierten Normalverteilung $\Phi(k_{1-\alpha})$. Damit ergibt sich eine Erkennungsgrenze für die Aktivität von

$$\begin{aligned}
 a^* &= k_{1-\alpha} \tilde{u}(0) \\
 &= k_{1-\alpha} \sqrt{w^2 \frac{2\bar{n}_0}{t^2}} \\
 &= 0,109 \text{ mBq.}
 \end{aligned} \tag{7.62}$$

Das primäre Messergebnis a liegt über der Erkennungsgrenze a^* .

7.3.9 Berechnung der Nachweisgrenze $a^\#$

Für $\beta = 0,05$ beträgt $k_{1-\beta} = 1,645$. Damit ergibt sich eine iterativ berechnete Nachweisgrenze von

$$\begin{aligned}
 a^\# &= a^* + k_{1-\beta} \tilde{u}(a^\#) \\
 &= a^* + k_{1-\beta} \sqrt{a^{\#2} \cdot u_{\text{rel}}^2(w) + w^2 \left(\frac{a^\#}{tw} + 2 \frac{\bar{n}_0}{t^2} \right)} \\
 &= 0,295 \text{ mBq.}
 \end{aligned} \tag{7.63}$$

Der Richtwert a_r liegt unter der Nachweisgrenze $a^\#$.

7.3.10 Berechnung der unteren und oberen Vertrauensgrenze a^\triangleleft und a^\triangleright

Da das primäre Messergebnis a über der Erkennungsgrenze a^* liegt, werden die Vertrauensgrenzen berechnet. Als untere und obere Vertrauensgrenze ergeben sich für die Aktivität von ^{232}Th

$$a^\triangleleft = a - k_p u(a) = 0,405 \text{ mBq} \tag{7.64}$$

und

$$a^\triangleright = a + k_q u(a) = 1,043 \text{ mBq.} \tag{7.65}$$

Die Quantile betragen dabei $k_p = 1,960$ und $k_q = 1,960$ mit den Wahrscheinlichkeiten $p = \kappa(1 - \gamma/2) = 0,975$ und $q = 1 - \kappa\gamma/2 = 0,975$ und dem Wert der standardisierten Normalverteilung $\kappa = \Phi(a / u(a)) = 1$.

7.3.11 Berechnung des besten Schätzwertes \hat{a} mit der Standardunsicherheit $u(\hat{a})$

Als bester Schätzwert \hat{a} für die Aktivität von ^{232}Th in der Probe ergibt sich

$$\hat{a} = a + \frac{u(a) \cdot \exp\left(-a^2 / (2u^2(a))\right)}{\kappa \sqrt{2\pi}} = 0,724 \text{ mBq.} \tag{7.66}$$

Die zugehörige Standardunsicherheit beträgt

$$u(\hat{a}) = \sqrt{u^2(a) - (\hat{a} - a)\hat{a}} = 0,163 \text{ mBq} \quad (7.67)$$

7.3.12 Dokumentation

Tabelle 7.12: Vorgaben

Vorgewählte Parameter		Einheit	Berechnete Parameter					
α	0,05	1	$k_{1-\alpha}$	1,645	$a/u(a)$	4,453	$p(\kappa)$	0,975
β	0,05	1	$k_{1-\beta}$	1,645	$\kappa = \Phi(a/u(a))$	1	$q(\kappa)$	0,975
γ	0,05	1	$k_{1-\gamma/2}$	1,960			k_p	1,96
a_r	$6,9 \cdot 10^{-5}$	Bq					k_q	1,96

Tabelle 7.13: Auswertung der Messung

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	$u_{\text{rel}}(x_i)$
Traceraktivität	a_{tr}	0,0115	0,000575	Bq	0,05
Messzeit	t	4000		min	
Anzahl der Impulse der Blindprobenmessungen	\bar{n}_0	3,063	1,75	1	0,571
Anzahl der Bruttoimpulse im Bereich des Tracerpeaks	$n_{\text{tr,b}}$	431	20,761	1	0,0481
Anzahl der Bruttoimpulse im Bereich des ^{232}Th	n_{b}	30	5,477	1	0,183
Mittlere Blindprobenzählrate	\bar{r}_0	0,000766	0,000438	min^{-1}	0,571
Bruttozählrate des Tracers	$r_{\text{tr,b}}$	0,108	0,00519	min^{-1}	0,0482
Bruttozählrate der Probe	r_{b}	0,0075	0,00137	min^{-1}	0,183
Nettozählrate des Tracers	$r_{\text{tr,n}}$	0,107	0,00521	min^{-1}	0,0487
Nettozählrate des ^{232}Th	r_{n}	0,00673	0,00144	min^{-1}	0,213
Kalibrierfaktor	w	0,107	0,0075	Bq min	0,0698
Aktivität	a	0,724	0,163	mBq	0,224

Tabelle 7.14: Ergebnis und charakteristische Grenzen

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	$u_{\text{rel}}(x_i)$
Aktivität von ^{232}Th	a	0,724	0,163	mBq	0,225
Erkennungsgrenze	a^*	0,109		mBq	
Nachweisgrenze	$a^\#$	0,295		mBq	
Untere Vertrauensgrenze	a^\triangleleft	0,405		mBq	
Obere Vertrauensgrenze	a^\triangleright	1,0425		mBq	
Bester Schätzwert	\hat{a}	0,724	0,163	mBq	0,225

7.3.13 Beurteilung

Das primäre Messergebnis a liegt über der Erkennungsgrenze a^* . Es wurde eine Aktivität von ^{232}Th in der Ausscheidungsprobe erkannt. Eine Berechnung der Körperdosis kann daher nach [BMU 2007] vorgenommen werden.

Die Nachweisgrenze $a^\# = 2,95 \cdot 10^{-4}$ Bq liegt über dem Richtwert $a_r = 6,9 \cdot 10^{-5}$ Bq. Das Messverfahren ist unter den hier gemachten Annahmen und mit den vorliegenden Daten nicht als Nachweisverfahren für den Messzweck geeignet. Die erkannte Aktivität liegt jedoch über der Nachweisgrenze und damit liegt der falsch negative Entscheidungsfehler unter $\beta = 5\%$.

8 Gammaskpektrometrie

In Abschnitt 8.1 wird eine Bodenprobe auf ^{137}Cs durch eine zählende γ -spektrometrische Messung untersucht. Dazu wird ein Vielkanal-Spektrum betrachtet und die Nettointensität der Linie durch die Abtrennung des Untergrundes ermittelt. Über ein leichtes Modell der Auswertung wird die massenbezogene Aktivität mit Hilfe eines einfachen Kalibrierfaktors berechnet.

In Abschnitt 8.2 wird die Interferenz der 186 keV -Gamma-Linie von ^{235}U mit der Gamma-Linie von ^{226}Ra bei gleicher Energie bei der Ermittlung der massenbezogenen Aktivität von ^{235}U behandelt. Neben der Interferenz wird zusätzlich eine Verunreinigung durch ^{235}U angenommen. Bei dem Modell der Auswertung wird daher die Anzahl der gemessenen Bruttoimpulse durch mehrere Faktoren korrigiert. Die Schwierigkeit bei der Berechnung der Standardunsicherheiten und der charakteristischen Grenzen liegt hier erstmals nicht bei dem Kalibrierfaktor sondern beim Korrektionsfaktor und den untergrundmodifizierenden Faktoren.

Abschnitt 8.3 beschreibt die Ermittlung der inkorporierten ^{131}I -Aktivität nach einer Schilddrüsenthherapie mittels zweier Messungen mit einer Gammakamera. Für die Eliminierung eines unbekanntem Faktors wird ein komplexes Verfahren gewählt, bei dem das Modell der Auswertung das geometrische Mittel der Modelle der zwei einzelnen Messungen ist. Durch die Eliminierung des Faktors können die charakteristischen Grenzen jedoch nicht berechnet werden. Der Faktor muss zumindest als geschätzter Wert bekannt sein.

8.1 Gammaskpektrometrische Untersuchung einer Bodenprobe auf Cäsium-137

8.1.1 Einleitung

In einer Bodenprobe wird γ -spektrometrisch ^{137}Cs über die 661,64 keV -Linie des $^{137\text{m}}\text{Ba}$ ermittelt.

8.1.2 Aufgabenstellung

Nach der Aufnahme eines Vielkanalspektrums wird die Nettointensität der 661,64 keV -Linie des $^{137\text{m}}\text{Ba}$ durch Abzug des Untergrundes ermittelt. Danach wird die massenbezogene Aktivität von ^{137}Cs berechnet.

Die Standardunsicherheiten werden nach GUM [JCGM 2008a] berechnet. Die charakteristischen Grenzen werden nach DIN ISO 11929 [DIN 2011] für die massenbezogene Aktivität von ^{137}Cs angegeben.

Es wird geprüft, ob das primäre Messergebnis über der Erkennungsgrenze liegt und eine massenbezogene Aktivität von ^{137}Cs in der Bodenprobe erkannt wird.

Der Richtwert für die massenbezogene Aktivität von ^{137}Cs von 1Bq kg^{-1} wird mit der Nachweisgrenze verglichen, um zu prüfen, ob das Messverfahren für den Messzweck geeignet ist.

8.1.3 Modell der Auswertung und Standardunsicherheit

Mit dem Untergrundbeitrag zur Linie

$$Z_0 = C_0(N_1 + N_2) = C_0N_0 \quad (8.1)$$

liefert das Modell der Auswertung

$$A_m = \left(\frac{N_g}{T_m} - \frac{Z_0}{T_m} \right) \frac{1}{MEP} = (R_g - R_0) = R_n \cdot W \quad (8.2)$$

die massenbezogene Aktivität A_m des ^{137}Cs in der Probe. Es sind:

T_m, t_m	Messzeit der Probe [s],
N_g, n_g	Anzahl der Bruttoimpulse im Bereich B des auszuwertenden Radionuklids,
Z_0, z_0	Untergrundbeitrag zur Linie,
$C_0, c_0 = t_g / t_0$	Verhältnis der Kanalanzahlen zur Ermittlung des Bruttopeaks und des Untergrundes,
N_1, n_1	Anzahl der Untergrundimpulse im Bereich A_1 ,
N_2, n_2	Anzahl der Untergrundimpulse im Bereich A_2 ,
N_0, n_0	Anzahl der Untergrundimpulse,
T_g, t_g	Anzahl der Kanäle im Bereich des auszuwertenden Radionuklids,
$T_0, t_0 = t_1 + t_2$	Anzahl der Kanäle im Bereich des betrachteten Untergrundes,
T_1, t_1	Anzahl der Kanäle im Bereich des Untergrundes unterhalb des Peaks des Probenbeitrags,
T_2, t_2	Anzahl der Kanäle im Bereich des Untergrundes oberhalb des Peaks des Probenbeitrags,
R_g, r_g	Bruttozählrate der Probe [s^{-1}],
R_0, r_0	Nulleffektzählrate der Probe [s^{-1}],
R_n, r_n	Bruttozählrate des Tracers [s^{-1}],
M, m	Masse der eingesetzten Bodenprobe [kg],
E, ε	Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors [$\text{s}^{-1}\text{Bq}^{-1}$],
P, p	Emissionswahrscheinlichkeit,
W, w	Kalibrierfaktor [Bq s kg^{-1}],

$u(x)$ zugehörige Standardunsicherheit zum Wert x .

Es ergibt sich der Messwert a_m der Messgröße A_m zu

$$a_m = \left(\frac{n_g}{t_m} - \frac{z_0}{t_m} \right) \frac{1}{m \varepsilon p} = r_n \cdot w. \quad (8.3)$$

Die Standardunsicherheit $u(a_m)$ der Messgröße A_m zum Messwert a_m berechnet sich über

$$\begin{aligned} u^2(a_m) &= r_n^2 \cdot u^2(w) + w^2 \cdot u^2(r_n) \\ &= a_m^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(w) + w^2 \cdot \left(\frac{n_g}{t_m} + \frac{c_0^2 n_0}{t_m} \right). \end{aligned} \quad (8.4)$$

Die relative Standardunsicherheit $u_{\text{rel}}(w)$ des Kalibrierfaktors

$$w = \frac{1}{m \varepsilon p} \quad (8.5)$$

beträgt

$$u_{\text{rel}}(w) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(m) + u_{\text{rel}}^2(\varepsilon) + u_{\text{rel}}^2(p)}. \quad (8.6)$$

8.1.4 Vorbereitung der Eingangsdaten sowie Vorgaben

Tabelle 8.1: Messdaten des Vielkanal-Spektrums

Kanal	Energie [keV]	Anzahl der Impulse	Kanal	Energie [keV]	Anzahl der Impulse	Kanal	Energie [keV]	Anzahl der Impulse
Unterhalb von A₁			Bereich B			Bereich A₂		
2624	656,48	69	2637	659,73	483	2653	663,74	77
2625	656,73	68	2638	659,98	796	2654	663,99	44
2626	656,98	63	2639	660,23	1545	2655	664,24	45
2627	657,23	85	2640	660,48	3091	2656	664,49	39
2628	657,48	69	2641	660,73	6012	2657	664,74	45
			2642	660,98	9843	2658	664,99	53
			2643	661,23	14020	2659	665,24	54
Bereich A₁			2644	661,48	17506	2660	665,49	57
2629	657,73	63	2645	661,73	18330			
2630	657,98	83	2646	661,98	15665	Oberhalb von A₂		
2631	658,23	102	2647	662,24	11434	2661	665,74	61
2632	658,48	114	2648	662,49	6793	2662	665,99	51
2633	658,73	92	2649	662,74	3229	2663	666,24	54
2634	658,98	142	2650	662,99	1410	2664	666,49	38
2635	659,23	202	2651	663,24	493	2665	666,74	22
2636	659,48	354	2652	663,49	154			

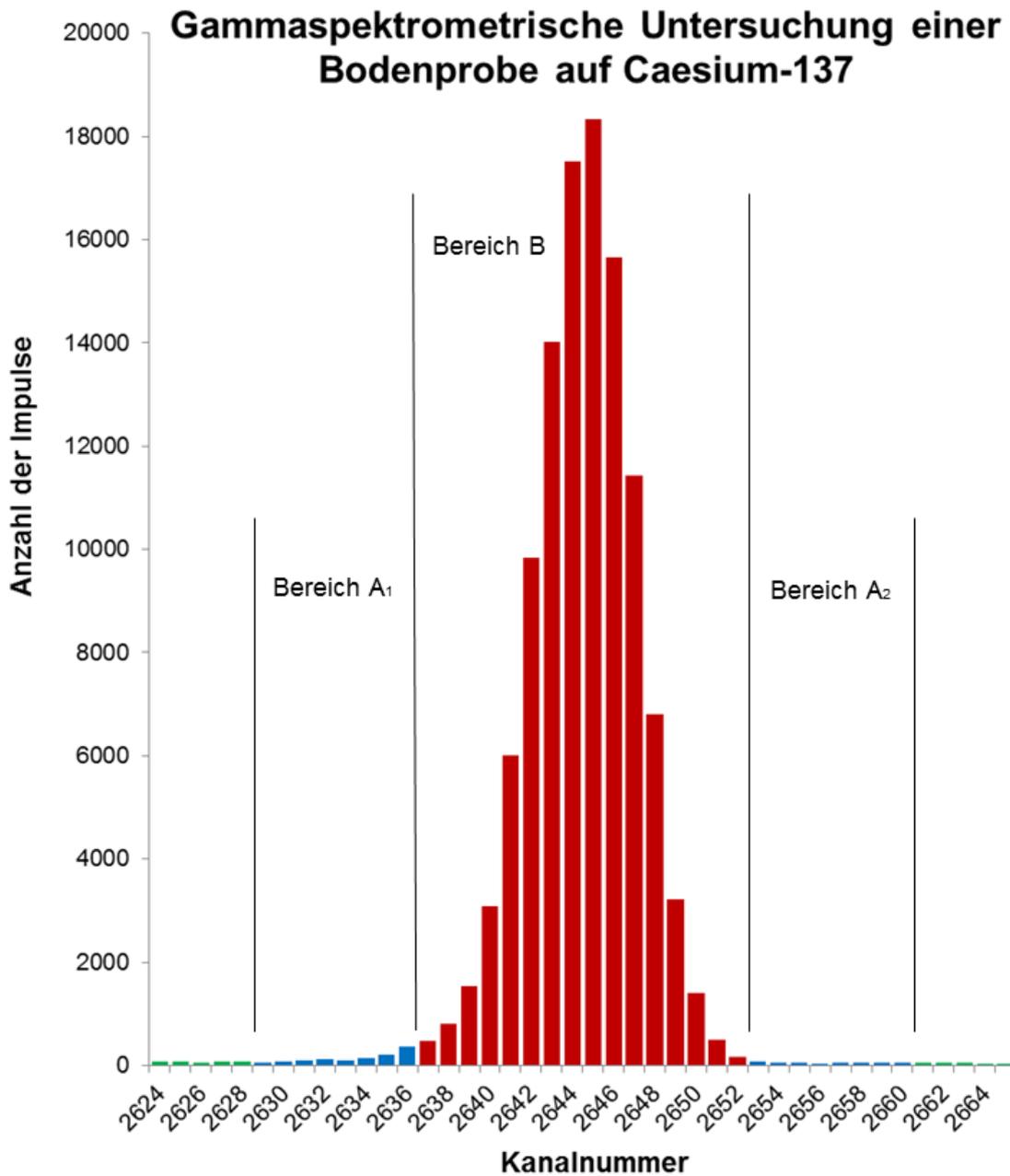


Abbildung 8.1: Gemessenes Gammaskpektrum von Cäsium-137

Die Messwerte aus Tabelle 8.1 sind in Abbildung 8.1 aufgetragen. Durch die Halbwertsbreite $h = 1,39 \text{ keV}$ ergibt sich mit $t_g = 2,5h = 3,475$ ein Bereich von $t_g = 16$ Kanälen symmetrisch um die $661,64 \text{ keV}$ -Linie von ^{137m}Ba , die dem Kanal mit der Nummer $\bar{g}_g = 2645$ entspricht. Die Bereiche A₁ und A₂ liegen unterhalb und oberhalb von Bereich B und sind $t_1 = 8$ Kanäle und $t_2 = 8$ breit. Mit $t_0 = t_1 + t_2 = 16$ ergibt sich

$$c_0 = \frac{t_g}{t_0} = 1. \quad (8.7)$$

Wegen Abbildung 8.1 wird ein linearer Untergrund angenommen. Da die Messung mit Halbleiterdetektoren vorgenommen wurde, wird auf einen χ^2 -Test verzichtet.

Die Wahrscheinlichkeiten der Entscheidungsfehler werden zu $\alpha = 0,135\%$ und $\beta = 5\%$ und das Vertrauensniveau zu $1 - \gamma = 95\%$ vorgegeben.

Die Standardunsicherheiten der Zeiten, des Peakcenters \bar{g}_g , der Halbwertsbreite h und des Verhältnisses der Anzahl der Kanäle c_0 im Bereich B zu A_1 und A_2 werden vernachlässigt.

Weitere Messdaten befinden sich in Tabelle 8.2.

Tabelle 8.2: Eingabegrößen und Messdaten

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	Typ	$u_{\text{rel}}(x_i)$
Peakcenter	\bar{g}_g	2645		1		
Halbwertsbreite	h	1,39		keV		
Anzahl der Kanäle im Bereich B	t_g	16		1		
Anzahl der Kanäle im Bereich A_1	t_1	8		1		
Anzahl der Kanäle im Bereich A_2	t_2	8		1		
Anzahl der Kanäle in den Bereichen A_1 und A_2	t_0	16		1		
Anzahl der Impulse in B	n_g	110804	332,872	1	A	0,00300
Anzahl der Impulse in A_1	n_1	1152	33,941	1	A	0,02946
Anzahl der Impulse in A_2	n_2	414	20,347	1	A	0,04915
Verhältnis der Anzahl der Kanäle im Bereich B zu A_1 und A_2	c_0	1		1		
Anzahl der Untergrundimpulse	n_0	1566	39,573	1	A	0,02527
Untergrundbeitrag zur Linie	z_0	1566	39,573	1	A	0,02527
Messzeit der Probe	t_m	62000		s		
Nettozählrate	r_n	1,762	0,00537	s^{-1}	A	0,00305
Masse der Probe	m	1,08	0,005	kg	B	0,00463
Emissionswahrscheinlichkeit	p	0,850	0,002	1	B	0,00235
Nachweiswahrscheinlichkeit	ε	0,0109	0,000653	$\text{s}^{-1} \text{Bq}^{-1}$	B	0,06000

8.1.5 Messung des Untergrundes

Mit Gleichung (8.7) und der Anzahl der Impulse $n_0 = n_1 + n_2 = 1566$ aus den Bereichen A_1 und A_2 ergibt sich der Untergrundbeitrag zur Linie zu

$$z_0 = c_0 n_0. \quad (8.8)$$

Die Standardunsicherheit ergibt sich zu

$$u(z_0) = \sqrt{c_0^2 n_0} = 39,573. \quad (8.9)$$

8.1.6 Berechnung des primären Messergebnisses a_m mit der Standardunsicherheit $u(a_m)$

Für die Berechnung des primären Messergebnisses $a = r_n \cdot w$, die massenbezogene Aktivität der Probe, werden zunächst der Kalibrierfaktor w und die zugehörige Standardunsicherheit $u(w)$ bestimmt.

Der Kalibrierfaktor w ergibt sich zu

$$w = \frac{1}{m \varepsilon p} = 100,134 \text{ s Bq kg}^{-1}. \quad (8.10)$$

Die relative Standardunsicherheit $u_{\text{rel}}(w)$ und die Standardunsicherheit $u(w)$ ergeben sich zu

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}(w) &= \sqrt{u_{\text{rel}}^2(m) + u_{\text{rel}}^2(\varepsilon) + u_{\text{rel}}^2(p)} \\ &= 0,0602 \\ \text{und } u(w) &= w \cdot u_{\text{rel}}(w) \\ &= 6,031. \end{aligned} \quad (8.11)$$

Mit dem Kalibrierfaktor w beträgt das primäre Messergebnis

$$a_m = r_n w = \left(\frac{n_g}{t_m} - \frac{z_0}{t_m} \right) w = 176,426 \frac{\text{Bq}}{\text{kg}} \quad (8.12)$$

mit der Standardunsicherheit

$$u(a_m) = \sqrt{r_n^2 \cdot u^2(w) + w^2 \left(\frac{n_g}{t_m^2} + \frac{c_0^2 n_0}{t_m^2} \right)} = 10,639 \frac{\text{Bq}}{\text{kg}}. \quad (8.13)$$

8.1.7 Berechnung der Standardunsicherheit $\tilde{u}(\tilde{a}_m)$

Die Standardunsicherheit $\tilde{u}(\tilde{a}_m)$ als Funktion des wahren Wertes $\tilde{a}_m = \left(r_g - \frac{z_0}{t_m} \right) \cdot w$ ergibt sich mit

$r_g = \frac{\tilde{a}_m}{w} + \frac{z_0}{t_m}$ über

$$\begin{aligned} \tilde{u}^2(\tilde{a}_m) &= \tilde{r}_n^2 \cdot u^2(w) + w^2 \cdot u^2(\tilde{r}_n) \\ &= \tilde{a}_m^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(w) + w^2 \cdot \left(\frac{\tilde{a}_m}{w t_m} + \frac{z_0}{t_m^2} + \frac{c_0^2 n_0}{t_m^2} \right). \end{aligned} \quad (8.14)$$

8.1.8 Berechnung der Erkennungsgrenze a_m^*

Für $\alpha = 0,00135$ beträgt das Quantil $k_{1-\alpha} = 3$ der standardisierten Normalverteilung $\Phi(k_{1-\alpha})$. Damit ergibt sich eine Erkennungsgrenze für die Aktivitätskonzentration von

$$\begin{aligned} a_m^* &= k_{1-\alpha} \tilde{u}(0) \\ &= k_{1-\alpha} \cdot \sqrt{w^2 \cdot \left(\frac{z_0}{t_m^2} + \frac{c_0^2 n_0}{t_m^2} \right)} \\ &= 0,271 \frac{\text{Bq}}{\text{kg}}. \end{aligned} \quad (8.15)$$

Das primäre Messergebnis a_m liegt über der Erkennungsgrenze a_m^* .

8.1.9 Berechnung der Nachweisgrenze $a_m^\#$

Für $\beta = 0,05$ beträgt $k_{1-\beta} = 1,645$. Damit ergibt sich eine iterativ berechnete Nachweisgrenze von

$$\begin{aligned} a_m^\# &= a_m^* + k_{1-\beta} \tilde{u}(a_m^\#) \\ &= a_m^* + k_{1-\beta} \sqrt{\tilde{a}_m^{\#2} \cdot u_{\text{rel}}^2(w) + w^2 \cdot \left(\frac{\tilde{a}_m^\#}{w t_m} + \frac{z_0}{t_m^2} + \frac{c_0^2 n_0}{t_m^2} \right)} \\ &= 0,432 \frac{\text{Bq}}{\text{kg}}. \end{aligned} \quad (8.16)$$

Der Richtwert a_r liegt unter der Nachweisgrenze $a_m^\#$.

8.1.10 Berechnung der unteren und oberen Vertrauensgrenze a_m^\triangleleft und a_m^\triangleright

Da das primäre Messergebnis a_m über der Erkennungsgrenze a_m^* liegt, werden die Vertrauensgrenzen berechnet. Als untere und obere Vertrauensgrenze ergeben sich für die massenbezogene Aktivität der Probe

$$a_m^\triangleleft = a_m - k_p u(a_m) = 155,574 \frac{\text{Bq}}{\text{kg}} \quad (8.17)$$

und
$$a_m^\triangleright = a_m + k_q u(a_m) = 197,277 \frac{\text{Bq}}{\text{kg}}. \quad (8.18)$$

Die Quantile betragen dabei $k_p = 1,960$ und $k_q = 1,960$ mit den Wahrscheinlichkeiten $p = \kappa(1-\gamma/2) = 0,975$ und $q = 1 - \kappa\gamma/2 = 0,975$ und dem Wert der standardisierten Normalverteilung $\kappa = \Phi(a_m / u(a_m)) = 1$.

8.1.11 Berechnung des besten Schätzwertes \hat{a}_m mit der Standardunsicherheit $u(\hat{a}_m)$

Als bester Schätzwert \hat{a}_m für die massenbezogene Aktivität der Probe ergibt sich

$$\hat{a}_m = a_m + \frac{u(a_m) \cdot \exp\left(-a_m^2 / (2u^2(a_m))\right)}{\kappa \sqrt{2\pi}} = 176,426 \frac{\text{Bq}}{\text{kg}}. \quad (8.19)$$

Die zugehörige Standardunsicherheit beträgt

$$u(\hat{a}_m) = \sqrt{u^2(a_m) - (\hat{a}_m - a_m)\hat{a}_m} = 10,639 \frac{\text{Bq}}{\text{kg}}. \quad (8.20)$$

8.1.12 Dokumentation

Tabelle 8.3: Vorgaben

Vorgewählte Parameter		Einheit	Berechnete Parameter					
α	0,00135	1	$k_{1-\alpha}$	3,000	$a / u(a)$	16,583	$p(\kappa)$	0,975
β	0,05	1	$k_{1-\beta}$	1,645	$\kappa = \Phi(a_V / u(a_V))$	1	$q(\kappa)$	0,975
γ	0,05	1	$k_{1-\gamma/2}$	1,960			k_p	1,960
a_r	1	Bq kg ⁻¹					k_q	1,960

Tabelle 8.4: Auswertung der Messung

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	Typ	$u_{\text{rel}}(x_i)$
Peakcenter	\bar{g}_g	2645		1		
Halbwertsbreite	h	1,39		keV		
Kanalbreite des Bereichs B	t_g	16		1		
Kanalbreite des Bereichs A ₁	t_1	8		1		
Kanalbreite des Bereichs A ₂	t_2	8		1		
Kanalbreite der Bereiche A ₁ und A ₂	t_0	16		1		
Anzahl der Impulse in B	n_g	110804	332,872	1	A	0,00300
Anzahl der Impulse in A ₁	n_1	1152	33,941	1	A	0,02946
Anzahl der Impulse in A ₂	n_2	414	20,347	1	A	0,04915
Verhältnis der Kanalzahlen	c_0	1		1		
Anzahl der Untergrundimpulse	n_0	1566	39,573	1	A	0,02527
Untergrundbeitrag zur Linie	z_0	1566	39,573	1	A	0,02527
Messzeit der Probe	t_m	62000		s		
Nettozählrate	r_n	1,762	0,00537	s ⁻¹	A	0,00305
Masse der Probe	m	1,08	0,005	kg	B	0,00463
Emissionswahrscheinlichkeit	p	0,850	0,002	1	B	0,00235

8.2 Uran-235-Gamma-Spektrometrie mit der 186 keV-Gamma-Linie unter Berücksichtigung der Interferenz durch Radium-226

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	Typ	$u_{\text{rel}}(x_i)$
Nachweiswahrscheinlichkeit	ε	0,0109	0,000653	$\text{s}^{-1} \text{Bq}^{-1}$	B	0,06000
Kalibrierfaktor	w	100,134	6,031	s Bq kg^{-1}		0,0602
Massenbezogene Aktivität	a	176,426	10,639	Bq kg^{-1}		0,0603

Tabelle 8.5: Ergebnis und charakteristische Grenzen

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	$u_{\text{rel}}(x_i)$
Massenbezogene Aktivität in der Probe	a_m	176,462	10,639	Bq kg^{-1}	0,0603
Erkennungsgrenze	a_m^*	0,271		Bq kg^{-1}	
Nachweisgrenze	$a_m^\#$	0,432		Bq kg^{-1}	
Untere Vertrauensgrenze	a_m^\triangleleft	155,574		Bq kg^{-1}	
Obere Vertrauensgrenze	a_m^\triangleright	197,277		Bq kg^{-1}	
Bester Schätzwert	\hat{a}_m	176,426	10,639	Bq kg^{-1}	0,0603

8.1.13 Beurteilung

Das primäre Messergebnis a_m liegt über der Erkennungsgrenze a_m^* . Es wurde eine massenbezogene Aktivität in der Probe erkannt.

Das Richtwert $a_r = 1 \text{ Bq kg}^{-1}$ liegt über der Nachweisgrenze $a_m^\# = 0,432 \text{ Bq kg}^{-1}$. Das Messverfahren ist als Nachweisverfahren für den Messzweck geeignet.

8.2 Uran-235-Gamma-Spektrometrie mit der 186 keV-Gamma-Linie unter Berücksichtigung der Interferenz durch Radium-226

8.2.1 Einleitung

Bei der γ -spektrometrischen Bestimmung von ^{235}U über die Gamma-Linie bei 186 keV besteht eine Interferenz mit der Gamma-Linie von ^{226}Ra . Unter der Annahme eines bestehenden Zerfallsgleichgewichts zwischen ^{226}Ra und ^{214}Bi kann die Interferenz über die Gamma-Linie bei 609 keV von ^{214}Bi über das Verhältnis der Emissionswahrscheinlichkeit und der Ansprechvermögen korrigiert werden.

Zusätzlich wird angenommen, dass eine durch ^{235}U verursachte Verunreinigung vorliegt, die bei einer separaten Nulleffektmessung zur Bestimmung des Untergrunds ermittelt wurde.

Dieses Beispiel wird unter den vereinfachenden Annahmen gerechnet, dass alle Messungen mit der gleichen Messzeit erfolgt sind. Auch werden lediglich die Poissonunsicherheiten der Ereigniszahlen berücksichtigt. Eine genauere und umfangreichere Rechnung wird in [Mameghani 2010] präsentiert.

8.2.2 Aufgabenstellung

Es wird eine Bodenprobe γ -spektrometrisch auf ^{235}U über die 186 keV -Gamma-Linie bestimmt. Dabei werden wegen der Interferenz der Linie mit der Gamma-Linie von ^{226}Ra und einer Verunreinigung des Untergrunds mit ^{235}U Korrekturen vorgenommen. Es wird die massenbezogene Aktivität von ^{235}U berechnet.

Die Standardunsicherheiten werden nach GUM [JCGM 2008a] berechnet. Die charakteristischen Grenzen werden nach DIN ISO 11929 [DIN 2011] für die massenbezogene Aktivität von ^{235}U angegeben.

Es wird geprüft, ob das primäre Messergebnis über der Erkennungsgrenze liegt und eine massenbezogene Aktivität von ^{235}U in der Bodenprobe erkannt wird.

Ein Richtwert für die massenbezogene Aktivität von ^{235}U wird nicht vorgegeben. Ein Vergleich mit der Nachweisgrenze, um zu prüfen, ob das Messverfahren für den Messzweck geeignet ist, entfällt.

8.2.3 Modell der Auswertung und Standardunsicherheit

Es ergibt sich das Modell der Auswertung

$$A_m = \left(\frac{N_{b,186}}{T} - \frac{N_{n,609}}{T} K - \frac{N_{U,186}}{T} - \frac{N_{n,186,0}}{T} \right) \cdot W \quad (8.21)$$

mit der Messgröße A_m , der massenbezogenen Aktivität. Dabei ist der Korrekturfaktor

$$K = \frac{E_{\text{Ra},186} \cdot E_{186}}{E_{\text{Bi},609} \cdot E_{609}}. \quad (8.22)$$

Außerdem sind:

T, t	Messzeit [s],
$N_{b,186}, n_{b,186}$	Anzahl der Impulse im Brutto-Peak bei 186 keV ,
$N_{n,609}, n_{n,609}$	Anzahl der Impulse im Netto-Peak von ^{214}Bi bei 609 keV ,
$N_{U,186}, n_{U,186}$	Anzahl der Impulse im Untergrund unter dem Peak bei 186 keV ,
$N_{n,186,0}, n_{n,186,0}$	Anzahl der Impulse durch die Eigenaktivität des Detektors im Netto-Peak bei 186 keV ,

K, k	Korrektionsfaktor für die Ansprechvermögen und Emissionswahrscheinlichkeiten,
$E_{\text{Ra},186}, e_{\text{Ra},186}$	Emissionswahrscheinlichkeit des 186 keV -Übergangs von ^{226}Ra ,
E_{186}, e_{186}	Ansprechvermögen des Detektors bei 186 keV ,
$E_{\text{Bi},609}, e_{\text{Bi},609}$	Emissionswahrscheinlichkeit des 609 keV -Übergangs von ^{214}Bi ,
E_{609}, e_{609}	Ansprechvermögen des Detektors bei 609 keV ,
$R_{\text{b},186}, r_{\text{b},186}$	Bruttozählrate im 186 keV -Peak,
$R_{\text{n},609}, r_{\text{n},609}$	Nettozählrate im 609 keV -Peak,
$R_{\text{U},186}, r_{\text{U},186}$	Untergrundzählrate vom 186 keV -Peak,
$R_{\text{n},186,0}, r_{\text{n},186,0}$	Zählrate durch die Eigenaktivität des Detektors im Netto-Peak bei 186 keV ,
$u(x)$	zugehörige Standardunsicherheit zum Wert x .

Es ergibt sich der Messwert a_m der Messgröße A_m mit

$$a_m = \left(\frac{n_{\text{b},186}}{t} - \frac{n_{\text{n},609}}{t} k - \frac{n_{\text{U},186}}{t} - \frac{n_{\text{n},186,0}}{t} \right) \cdot w \quad (8.23)$$

$$= (r_{\text{b},186} - r_{\text{n},609} \cdot k - r_{\text{U},186} - r_{\text{n},186,0}) \cdot w.$$

Die Standardunsicherheit $u(a_m)$ der Messgröße A_m zum Messwert a_m ergibt sich nach

$$u^2(A_m) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial G}{\partial X_i} \right)^2 u^2(x_i) \quad (8.24)$$

zu

$$u^2(a_m) = w^2 \left(u^2(n_{\text{b},186}) + k^2 u^2(n_{\text{n},609}) + \frac{n_{\text{n},609}^2}{t^2} u^2(k) + u^2(n_{\text{U},186} + n_{\text{n},186,0}) \right) + \frac{a_m^2}{w^2} u^2(w)$$

$$= w^2 \left(\frac{n_{\text{b},186}}{t^2} + k^2 \frac{n_{\text{n},609}}{t^2} + \frac{n_{\text{n},609}^2}{t^2} u^2(k) + \frac{n_{\text{U},186}}{t^2} + \frac{n_{\text{n},186,0}}{t^2} \right) + \frac{a_m^2}{w^2} u^2(w) \quad (8.25)$$

$$= w^2 \left(\frac{r_{\text{b},186}}{t} + k^2 \frac{r_{\text{n},609}}{t} + r_{\text{n},609}^2 u^2(k) + \frac{r_{\text{U},186}}{t^2} + \frac{r_{\text{n},186,0}}{t} \right) + \frac{a_m^2}{w^2} u^2(w).$$

Der Korrektionsfaktor für die Ansprechvermögen und Emissionswahrscheinlichkeiten ist dabei

$$k = \frac{e_{\text{Ra},186} \cdot e_{186}}{e_{\text{Bi},609} \cdot e_{609}} \quad (8.26)$$

mit einer relativen Standardunsicherheit von

$$u_{\text{rel}}(k) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(e_{\text{Ra},186}) + u_{\text{rel}}^2(e_{186}) + u_{\text{rel}}^2(e_{\text{Bi},609}) + u_{\text{rel}}^2(e_{609})}. \quad (8.27)$$

8.2.4 Vorbereitung der Eingangsdaten sowie Vorgaben

Die Wahrscheinlichkeiten der Entscheidungsfehler werden mit $\alpha = \beta = 5\%$ und das Vertrauensniveau mit $1 - \gamma = 95\%$ vorgegeben.

Weitere Daten befinden sich in Tabelle 8.6.

Tabelle 8.6: Eingabegrößen und Messdaten

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	Typ	$u_{\text{rel}}(x_i)$
Messzeit	t	15000	0	s		0
Anzahl der Impulse im Brutto-Peak bei 186 keV	$n_{b,186}$	7468	86,418	1	A	0,0116
Anzahl der Impulse im Netto-Peak von ^{214}Bi bei 609 keV	$n_{n,609}$	6957	83,409	1	A	0,011
Anzahl der Impulse im Untergrund unter dem Peak bei 186 keV	$n_{U,186}$	6181	78,619	1	A	0,0127
Anzahl der Impulse durch die Eigenaktivität des Detektors im Netto-Peak bei 186 keV	$n_{n,186,0}$	207	14,388	1	B	0,0695
Emissionswahrscheinlichkeit des 186 keV -Übergangs von ^{226}Ra	$e_{\text{Ra},186}$	0,0351	0	1	B	0
Ansprechvermögen des Detektors bei 186 keV	e_{186}	80	6,4	1	B	0,08
Emissionswahrscheinlichkeit des 609 keV -Übergangs von ^{214}Bi	$e_{\text{Bi},609}$	0,446	0	1	B	0
Ansprechvermögen des Detektors bei 609 keV	e_{609}	55,1	3,306	1	B	0,06
Bruttoszählrate im 186 keV -Peak	$r_{b,186}$	0,498	0,00576	s^{-1}	A	0,0116
Nettoszählrate im 609 keV -Peak	$r_{n,609}$	0,464	0,00556	s^{-1}	A	0,011
Untergrundzählrate vom 186 keV -Peak	$r_{U,186}$	0,412	0,00524	s^{-1}	A	0,0127
Zählrate durch die Eigenaktivität des Detektors im Netto-Peak bei 186 keV	$r_{n,186,0}$	0,0138	0,000959	s^{-1}	B	0,0695
Kalibrierfaktor	w	21,853	0,0800	g^{-1}		0,00366

8.2.5 Messung des Untergrundes

Die Messung des Untergrundes unter dem Peak bei 186 keV ergibt $n_{U,186} = 6181$ und damit eine Zählrate von

$$r_{U,186} = \frac{6181}{15000 \text{ s}} = 0,412 \text{ s}^{-1}. \quad (8.28)$$

Die Standardunsicherheit beträgt

$$u(r_{U,186}) = \frac{\sqrt{n_{U,186}}}{t} = \frac{\sqrt{6181}}{15000 \text{ s}} = 0,00524 \text{ s}^{-1}. \quad (8.29)$$

8.2.6 Berechnung des primären Messergebnisses a_m mit der Standardunsicherheit $u(a_m)$

Für die Berechnung des primären Messergebnisses a_m , der massenbezogenen Aktivität von ^{235}U , werden zunächst der Korrektionsfaktor k und die zugehörige Standardunsicherheit $u(k)$ bestimmt.

Der Korrektionsfaktor k ergibt sich mit den Emissionsvermögen und Ansprechwahrscheinlichkeiten zu

$$k = \frac{e_{\text{Ra},186} \cdot e_{186}}{e_{\text{Ra},609} \cdot e_{609}} = 0,114 \quad (8.30)$$

mit der relativen Standardunsicherheit und der Standardunsicherheit

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}(k) &= \sqrt{u_{\text{rel}}^2(e_{\text{Ra},186}) + u_{\text{rel}}^2(e_{186}) + u_{\text{rel}}^2(e_{\text{Ra},609}) + u_{\text{rel}}^2(e_{609})} \\ &= \sqrt{\frac{u^2(e_{\text{Ra},186})}{e_{\text{Ra},186}^2} + \frac{u^2(e_{186})}{e_{186}^2} + \frac{u^2(e_{\text{Ra},609})}{e_{\text{Ra},609}^2} + \frac{u_{\text{rel}}^2(e_{609})}{e_{609}^2}} \\ &= 0,1 \quad \text{und} \\ u(k) &= u_{\text{rel}}(k) \cdot k \\ &= 0,0114. \end{aligned} \quad (8.31)$$

Mit dem Korrektionsfaktor k beträgt das primäre Messergebnis a_m

$$a_m = (r_{\text{b},186} - r_{\text{n},609}k - r_{\text{U},186} - r_{\text{n},186,0}) \cdot w = 0,415 \frac{\text{Bq}}{\text{g}} \quad (8.32)$$

mit der Standardunsicherheit

$$\begin{aligned} u(a_m) &= \sqrt{w^2 \left(\frac{r_{\text{b},186}}{t} + k^2 \frac{r_{\text{n},609}}{t} + r_{\text{n},609}^2 u^2(k) + \frac{r_{\text{U},186}}{t} + \frac{r_{\text{n},186,0}}{t} \right) + \frac{a_m^2}{w^2} u^2(w)} \\ &= 0,207 \frac{\text{Bq}}{\text{g}}. \end{aligned} \quad (8.33)$$

8.2.7 Berechnung der Standardunsicherheit $\tilde{u}(\tilde{a}_m)$

Als Funktion des wahren Wertes $\tilde{a}_m = (\tilde{r}_{\text{b},186} - r_{\text{n},609}k - r_{\text{U},186} - r_{\text{n},186,0}) \cdot w$ ergibt sich die Standardunsicherheit $\tilde{u}(\tilde{a}_m)$ mit $\tilde{r}_{\text{b},186} = \frac{\tilde{a}_m}{w} + r_{\text{n},609} \cdot k + r_{\text{U},186} + r_{\text{n},186,0}$ zu

$$\begin{aligned} \tilde{u}^2(\tilde{a}_m) &= w^2 \left(\frac{\left(\frac{\tilde{a}_m}{w} + r_{\text{n},609} \cdot k + r_{\text{U},186} + r_{\text{n},186,0} \right)}{t} + k^2 \frac{r_{\text{n},609}}{t} + r_{\text{n},609}^2 u^2(k) + \frac{r_{\text{U},186}}{t} + \frac{r_{\text{n},186,0}}{t} \right) \\ &\quad + \frac{\tilde{a}_m^2}{w^2} u^2(w) \\ &= \frac{\tilde{a}_m w}{t} + \frac{\tilde{a}_m^2}{w^2} u^2(w) + \frac{w^2}{t} \left(r_{\text{n},609} (k + k^2 + r_{\text{n},609} \cdot t \cdot u^2(k)) + 2r_{\text{U},186} + 2r_{\text{n},186,0} \right). \end{aligned} \quad (8.34)$$

8.2.8 Berechnung der Erkennungsgrenze a_m^*

Für $\alpha = 0,05$ beträgt das Quantil $k_{1-\alpha} = 1,645$ der standardisierten Normalverteilung $\Phi(k_{1-\alpha})$. Es ergibt sich eine Erkennungsgrenze für die massenbezogene Aktivität von ^{235}U von

$$\begin{aligned} a_m^* &= k_{1-\alpha} \tilde{u}(0) \\ &= k_{1-\alpha} \sqrt{\frac{w^2}{t} \left(r_{n,609} (k + k^2 + r_{n,609} \cdot t \cdot u^2(k)) + 2r_{\text{U},186} + 2r_{n,186,0} \right)} \\ &= 0,339 \frac{\text{Bq}}{\text{g}}. \end{aligned} \quad (8.35)$$

Das primäre Messergebnis a_m liegt über der Erkennungsgrenze a_m^* .

8.2.9 Berechnung der Nachweisgrenze $a_m^\#$

Für $\beta = 0,05$ beträgt $k_{1-\beta} = 1,645$. Damit ergibt sich eine iterativ berechnete Nachweisgrenze von

$$\begin{aligned} a_m^\# &= a_m^* + k_{1-\beta} \tilde{u}(a_m^\#) \\ &= a_m^* + k_{1-\beta} \sqrt{\frac{\tilde{a}_m^\# w}{t} + \frac{\tilde{a}_m^{\#2}}{w^2} u^2(w) + \frac{w^2}{t} \left(r_{n,609} (k + k^2 + r_{n,609} \cdot t \cdot u^2(k)) + 2r_{\text{U},186} + 2r_{n,186,0} \right)} \\ &= 0,682 \frac{\text{Bq}}{\text{g}}. \end{aligned} \quad (8.36)$$

Da kein Richtwert angegeben wurde, entfällt ein Vergleich mit der Nachweisgrenze.

8.2.10 Berechnung der unteren und oberen Vertrauensgrenze a_m^\triangleleft und a_m^\triangleright

Da das primäre Messergebnis a_m über der Erkennungsgrenze a_m^* liegt, werden die Vertrauensgrenzen berechnet. Als untere und obere Vertrauensgrenze ergeben sich für die massenbezogene Aktivität von ^{235}U

$$a_m^\triangleleft = a_m - k_p u(a_m) = 0,0681 \frac{\text{Bq}}{\text{g}} \quad (8.37)$$

und

$$a_m^\triangleright = a_m + k_q u(a_m) = 0,824 \frac{\text{Bq}}{\text{g}}. \quad (8.38)$$

Die Quantile betragen dabei $k_p = 1,674$ und $k_q = 1,970$ mit den Wahrscheinlichkeiten $p = \kappa(1 - \gamma/2) = 0,953$ und $q = 1 - \kappa\gamma/2 = 0,976$ und dem Wert der standardisierten Normalverteilung $\kappa = \Phi(a_m / u(a_m)) = 0,977$.

8.2.11 Berechnung des besten Schätzwertes \hat{a}_m mit der Standardunsicherheit $u(\hat{a}_m)$

Als bester Schätzwert \hat{a}_m für die massenbezogene Aktivität von ^{235}U ergibt sich

$$\hat{a}_m = a_m + \frac{u(a_m) \cdot \exp\left(-a_m^2 / (2u^2(a_m))\right)}{\kappa \sqrt{2\pi}} = 0,427 \frac{\text{Bq}}{\text{g}}. \quad (8.39)$$

Die zugehörige Standardunsicherheit beträgt

$$u(\hat{a}_m) = \sqrt{u^2(a_m) - (\hat{a}_m - a_m)\hat{a}_m} = 0,195 \frac{\text{Bq}}{\text{g}}. \quad (8.40)$$

8.2.12 Dokumentation

Tabelle 8.7: Vorgaben

Vorgewählte Parameter		Einheit	Berechnete Parameter					
α	0,05	1	$k_{1-\alpha}$	1,645	$a_m / u(a_m)$	2,002	$p(\kappa)$	0,953
β	0,05	1	$k_{1-\beta}$	1,645	$\kappa = \Phi(a_m / u(a_m))$	0,977	$q(\kappa)$	0,976
γ	0,05	1	$k_{1-\gamma/2}$	1,960			k_p	1,674
Richtwert	Nicht angegeben						k_q	1,970

Tabelle 8.8: Auswertung der Messung

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	$u_{\text{rel}}(x_i)$
Messzeit	t	15000		s	
Bruttoimpulse, 186 keV	$n_{b,186}$	7468	86,418	1	0,0116
Anzahl der Impulse im Netto-Peak von ^{214}Bi bei 609 keV	$n_{n,609}$	6957	83,409	1	0,011
Untergrundimpulse, 186 keV	$n_{U,186}$	6181	78,619	1	0,0127
Nettoimpulse, Detektoreigenaktivität, 186 keV	$n_{n,186,0}$	207	14,388	1	0,0695
Emissionswahrscheinlichkeit, ^{226}Ra , 186 keV	$e_{\text{Ra},186}$	0,0351	0	1	0
Ansprechvermögen, 186 keV	e_{186}	80	6,4	1	0,08
Emissionswahrscheinlichkeit, ^{214}Bi , 609 keV	$e_{\text{Bi},609}$	0,446	0	1	0
Ansprechvermögen, 609 keV	e_{609}	55,1	3,306	1	0,06
Bruttozählrate, 186 keV	$r_{b,186}$	0,498	0,00574	s^{-1}	0,0116
Nettozählrate im 609 keV -Peak	$r_{n,609}$	0,464	0,00556	s^{-1}	0,011
Untergrundzählrate, 186 keV	$r_{U,186}$	0,412	0,00524	s^{-1}	0,0127
Zählrate durch die Eigenaktivität des Detektors im Netto-Peak bei 186 keV	$r_{n,186,0}$	0,0138	0,000959	s^{-1}	0,0695

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	$u_{\text{rel}}(x_i)$
Kalibrierfaktor	w	21,853	0,08	g^{-1}	0,00366
Korrektionsfaktor	k	0,0114	00,0114	1	0,100
Massenbezogene Aktivität	a_m	0,415	0,2071	Bqg^{-1}	0,6316

Tabelle 8.9: Ergebnis und charakteristische Grenzen

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	$u_{\text{rel}}(x_i)$
Massenbezogene Aktivität	a_m	0,415	0,207	Bqg^{-1}	0,499
Erkennungsgrenze	a_m^*	0,339		Bqg^{-1}	
Nachweisgrenze	$a_m^\#$	0,682		Bqg^{-1}	
Untere Vertrauensgrenze	$a_m^<$	0,0681		Bqg^{-1}	
Obere Vertrauensgrenze	$a_m^>$	0,824		Bqg^{-1}	
Bester Schätzwert	\hat{a}_m	0,427	0,195	Bqg^{-1}	0,458

8.2.13 Beurteilung

Das primäre Messergebnis a_m liegt über der Erkennungsgrenze a_m^* . Es wurde eine massenbezogene Aktivität von ^{235}U in der Probe erkannt.

Da kein Richtwert vorgegeben wurde, entfällt die Bewertung des Messverfahrens.

8.3 Ermittlung der inkorporierten Aktivität bei einer Iod-131-Therapie mittels der *conjugate view method*

Eine ^{131}I -Therapie ist ein nuklearmedizinisches Therapieverfahren, mit der verschiedene Schilddrüsenerkrankungen behandelt werden.

Wie in [Sattler 1999] beschrieben, ist das künstlich hergestellte Radionuklid ^{131}I überwiegend ein β -Strahler mit einer Halbwertszeit von $T_{1/2} = 8,02$ d. Die β -Strahlung des ^{131}I verursacht in der Umgebung der Schilddrüsenzellen Schäden der DNA, die zu einer gewünschten Apoptose führen. Die frei werdende γ -Strahlung verlässt die Schilddrüse und kann für bildgebende Verfahren und Radioiodtests verwendet werden.

Im Körper wird Iod ausschließlich von Schilddrüsenzellen aufgenommen, sodass andere Organe nur zu einem geringen Teil für einen kurzen Zeitraum mit dem ^{131}I in Kontakt kommen. Die frei werdende

γ -Strahlung führt jedoch zu einer unerwünschten Strahlenexposition des Patienten und seiner Umgebung. Um die Dosis bei einer Behandlung so gering wie möglich und gleichzeitig so effektiv wie nötig zu bemessen, sind im Vorfeld Tests durchzuführen, die Dosis im Voraus zu ermitteln und daraus die zu verabreichende Aktivität zu bemessen.

8.3.1 Einleitung

Bei dem in einem Diskussionspapier von ISO /TC 85/SC 2/WG 22 ([Anonymus 2011]) beschriebenen Verfahren wird eine Gammakamera verwendet. Diese besteht aus einem Szintillationszähler mit einem NaI(Tl)-Kristall, einem Pulshöhenanalysator mit definierbarem Energiefenster, einem Bildaufnahmesystem, das fähig ist, *regions of interest* zu definieren, und einem Hoch-Energie-Kollimator.

Wie bei [Anonymus 2011] beschrieben, kann bei der planaren Bildgebung die Aktivität von ^{131}I im Schilddrüsengewebe geschätzt werden. Doch stößt das Verfahren an seine Grenzen, wenn ein genaues Wissen über die Verbreitung im Gewebe oder die Gleichmäßigkeit der Verteilung der Aktivität gefordert wird. Außerdem kann bei sehr hohen Aktivitäten, wie sie während einer Therapie auftreten können, die Gammakamera gesättigt werden, sodass eine genaue Bestimmung der Aktivität nicht möglich ist.

Um die Aktivität besser ermitteln zu können, wurde die *conjugate view method* entwickelt. Dabei kann die Gammakamera einen, zwei oder drei Messköpfe haben. Bei einem Messkopf müssen zwei getrennte Messungen nacheinander vorgenommen werden: eine von vorne auf den Patienten gerichtet, eine weitere von hinten. Bei zwei Köpfen werden beide Richtungen gleichzeitig gemessen. Die Messungen werden mit einem Photopeakfenster aufgenommen.

8.3.2 Aufgabenstellung

Es wird die inkorporierte Aktivität von ^{131}I in der Schilddrüse nach einer Therapie ermittelt. Dazu wird die *conjugate view method* mit einer ein- oder zweiköpfigen Gammakamera genutzt, damit Korrekturen für die Lage der Schilddrüse und Schwächungsfaktoren entfallen.

Die Standardunsicherheiten werden nach GUM [JCGM 2008a] berechnet. Die charakteristischen Grenzen werden nach DIN ISO 11929 [DIN 2011] für die Aktivität von ^{131}I in der Schilddrüse angegeben.

Es wird geprüft, ob das primäre Messergebnis über der Erkennungsgrenze liegt und eine Aktivität von ^{131}I erkannt wird.

Ein Richtwert für die Aktivität von ^{131}I wird nicht vorgegeben. Ein Vergleich mit der Nachweisgrenze, um zu prüfen, ob das Messverfahren für den Messzweck geeignet ist, entfällt.

8.3.3 Modell der Auswertung und Standardunsicherheit

Mit dem Modell der Auswertung für die Messung von vorne (anterior), lässt sich die Aktivität A_a des ^{131}I in der Tiefe z (Lage der Schilddrüse) ermitteln:

$$A_a = \frac{N_{g,a} - N_{0,a}}{T} \cdot \left(\frac{e^{M \cdot z}}{S_a} \right) = (R_{g,a} - R_{0,a}) \cdot W_a. \quad (8.41)$$

Die Aktivität A_p in der Tiefe z lässt sich nach einer Messung von hinten (posterior) bis zur Schilddrüse berechnen:

$$A_p = \frac{N_{g,p} - N_{0,p}}{T} \cdot \left(\frac{e^{M \cdot (D-z)}}{S_p} \right) = (R_{g,p} - R_{0,p}) \cdot W_p. \quad (8.42)$$

Bei der Aktivitätsberechnung nach der *conjugate views method* liefert das Modell der Auswertung die Messgröße A , die Aktivität von ^{131}I im Schilddrüsengewebe, aus den zwei entgegengesetzten Messungen mit den Messgrößen A_a und A_p durch den geometrischen Mittelwert:

$$\begin{aligned} A &= \sqrt{A_a \cdot A_p} \\ &= \sqrt{(R_{g,a} - R_{0,a}) \cdot (R_{g,p} - R_{0,p}) \cdot W_a W_p} \\ &= \left((R_{g,a} - R_{0,a}) \cdot (R_{g,p} - R_{0,p}) \right)^{1/2} \cdot \frac{e^{M \cdot D/2}}{(S_a S_p)^{1/2}} \\ &= R^{1/2} \cdot W. \end{aligned} \quad (8.43)$$

Die genaue Lage der Schilddrüse wird dadurch für die Berechnung der Aktivität nicht mehr benötigt.

Die Größen sind:

$N_{0,a}, n_{0,a}$	Anzahl der Hintergrundimpulse bei der anterior-Messung,
$N_{g,a}, n_{g,a}$	Anzahl der Bruttoimpulse bei der anterior-Messung,
$N_{0,p}, n_{0,p}$	Anzahl der Hintergrundimpulse bei der posterior-Messung,
$N_{g,p}, n_{g,p}$	Anzahl der Bruttoimpulse bei der posterior-Messung,
T, t	Messzeit [s],
$R_{0,a}, r_{0,a}$	Hintergrundzählrate bei der anterior-Messung [s^{-1}],
$R_{g,a}, r_{g,a}$	Bruttoszählrate bei der anterior-Messung [s^{-1}],

$R_{0,p}, r_{0,p}$	Hintergrundzählrate bei der posterior-Messung [s^{-1}],
$R_{g,p}, r_{g,p}$	Bruttoszählrate bei der posterior-Messung [s^{-1}],
$R_{n,a}, r_{n,a}$	Nettozählrate bei der anterior-Messung [s^{-1}],
$R_{n,p}, r_{n,p}$	Nettozählrate bei der posterior-Messung [s^{-1}],
M, μ	effektiver Schwächungskoeffizient im Gewebe [cm^{-1}],
Z, z	geschätzte Gewebedicke von der Schilddrüse bis zur Oberfläche [cm],
D, d	Halsdicke des Patienten [cm],
S_a, s_a	Nachweiswahrscheinlichkeit bei der anterior-Messung [$s^{-1} \text{ kBq}^{-1}$],
S_p, s_p	Nachweiswahrscheinlichkeit bei der posterior-Messung [$s^{-1} \text{ kBq}^{-1}$],
W_a, w_a	Kalibrierfaktor für die anterior-Messung [s kBq],
W_p, w_p	Kalibrierfaktor für die posterior-Messung [s kBq],
W, w	Kalibrierfaktor für die kombinierte Messung [s kBq],
A_a, a_a	Aktivität von ^{131}I im Schilddrüsengewebe bei der anterior-Messung [kBq],
A_p, a_p	Aktivität von ^{131}I im Schilddrüsengewebe bei der posterior-Messung [kBq],
A, a	Aktivität von ^{131}I im Schilddrüsengewebe [kBq],
$u(x)$	zugehörige Standardunsicherheit zum Wert x .

Der Messwert a der Messgröße A ergibt sich zu

$$a = w \cdot \left((r_{g,a} - r_{0,a}) \cdot (r_{g,p} - r_{0,p}) \right)^{1/2} \quad (8.44)$$

mit dem Kalibrierfaktor

$$w = \frac{1}{(s_a s_p)^{1/2}} e^{\mu d/2}. \quad (8.45)$$

Es ergibt sich die Standardunsicherheit $u(a)$ der Messgröße A zum Messwert a über

$$u^2(a) = w^2 \cdot u^2 \left(\left((r_{g,a} - r_{0,a}) \cdot (r_{g,p} - r_{0,p}) \right)^{1/2} \right) + u^2(w) \cdot \left((r_{g,a} - r_{0,a}) \cdot (r_{g,p} - r_{0,p}) \right)^{1/2}. \quad (8.46)$$

8.3.4 Vorbereitung der Eingangsdaten sowie Vorgaben

Die Wahrscheinlichkeiten der Entscheidungsfehler werden mit $\alpha = \beta = 5\%$ und das Vertrauensniveau mit $1 - \gamma = 95\%$ vorgegeben.

Die angewendete *conjugate views method* dient dazu, bei der Ermittlung der Aktivität ohne die unbekannte Tiefe z der Schilddrüse im Gewebe auszukommen. Für die Berechnung der charakteris-

tischen Grenzen reichen die bekannten Messdaten jedoch nicht aus. Es wird zusätzlich die unbekannte Lage der Schilddrüse im Gewebe benötigt. Um die charakteristischen Grenzen berechnen zu können, wird die Lage der Schilddrüse von vorne auf $z = 1 \text{ cm}$ geschätzt mit einer Standardunsicherheit von

$$u(z) = \sqrt{\frac{\Delta z^2}{12}} = 0,289 \text{ cm.} \quad (8.47)$$

Mit diesem geschätzten Wert ergeben die Kalibrierfaktoren der anterior- und der posterior-Messung:

$$w_a = \frac{1}{s_a} e^{\mu z} = 49,948 \text{ s kBq}$$

und

$$w_p = \frac{1}{s_p} e^{\mu(d-z)} = 120,275 \text{ s kBq.} \quad (8.48)$$

Weiteren Daten befinden sich in Tabelle 8.10.

Tabelle 8.10: Eingabegrößen und Messdaten

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	Typ	$u_{\text{rel}}(x_i)$
Anzahl der Hintergrundimpulse bei der anterior-Messung	$n_{0,a}$	5748	75,816	1	A	0,0132
Anzahl der Bruttoimpulse bei der anterior-Messung	$n_{g,a}$	26674	163,322	1	A	0,0061
Anzahl der Hintergrundimpulse bei der posterior-Messung	$n_{0,p}$	1782	42,214	1	A	0,0237
Anzahl der Bruttoimpulse bei der posterior-Messung	$n_{g,p}$	10336	101,666	1	A	0,00984
Messzeit	t	600		s		
Hintergrundzählrate bei der anterior-Messung	$r_{0,a}$	9,58	0,126	s^{-1}	A	0,0132
Bruttozählrate bei der anterior-Messung	$r_{g,a}$	44,457	0,272	s^{-1}	A	0,00612
Hintergrundzählrate bei der posterior-Messung	$r_{0,p}$	2,970	0,070	s^{-1}	A	0,0237
Bruttozählrate bei der posterior-Messung	$r_{g,p}$	17,227	0,169	s^{-1}	A	0,00984
Nettozählrate bei der anterior-Messung	$r_{n,a}$	34,877	0,300	s^{-1}	A	0,00860
Nettozählrate bei der posterior-Messung	$r_{n,p}$	14,257	0,183	s^{-1}	A	0,0129
Effektiver Schwächungskoeffizient im Gewebe	μ	0,0676	0,00676	cm^{-1}	B	0,1
Halsdicke	d	15	0,2	cm	B	0,0133
Geschätzte Tiefe der Schilddrüse im Gewebe	z	1	0,289	cm	B	0,289
Nachweiswahrscheinlichkeit bei der anterior-Messung	s_a	0,0214	0,00107	$\text{s}^{-1} \text{Bq}^{-1}$	B	0,05
Nachweiswahrscheinlichkeit bei der posterior-Messung	s_p	0,0214	0,00107	$\text{s}^{-1} \text{Bq}^{-1}$	B	0,05
Kalibrierfaktor für die anterior-Messung	w_a	49,948		s Bq		
Kalibrierfaktor für die posterior-Messung	w_p	120,275		s Bq		

8.3.5 Messung des Untergrundes

Die anterior-Hintergrundmessung ergibt $n_{0,a} = 5748$ und eine Zählrate von

$$r_{0,a} = \frac{5748}{600 \text{ s}} = 9,58 \text{ s}^{-1}. \quad (8.49)$$

Die Standardunsicherheit $u(r_{0,a})$ ergibt sich zu

$$u(r_{0,a}) = \sqrt{\frac{r_{0,a}}{t}} = 0,126 \text{ s}^{-1}. \quad (8.50)$$

Die posterior-Hintergrundmessung ergibt $n_{0,p} = 1782$ und damit eine Zählrate von

$$r_{0,p} = \frac{1782}{600 \text{ s}} = 2,97 \text{ s}^{-1}. \quad (8.51)$$

Die Standardunsicherheit $u(r_{0,p})$ ergibt sich zu

$$u(r_{0,p}) = \sqrt{\frac{r_{0,p}}{t}} = 0,07 \text{ s}^{-1}. \quad (8.52)$$

8.3.6 Berechnung des primären Messergebnisses a mit der Standardunsicherheit $u(a)$

Für die Berechnung des primären Messergebnisses a , der Aktivität von ^{131}I im Schilddrüsengewebe, werden zunächst der Kalibrierfaktor w und die zugehörige Standardunsicherheit $u(w)$ bestimmt.

Der Kalibrierfaktor w ergibt sich zu

$$w = \frac{e^{\mu \cdot d/2}}{(s_a s_p)^2} = 77,508 \text{ kBq s}. \quad (8.53)$$

Die Standardunsicherheit $u(w)$ berechnet sich über

$$\begin{aligned} u^2(w) &= \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial w}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) \\ &= \frac{w^2}{4} \left(d^2 u^2(\mu) + \mu^2 u^2(d) - s_a^{-2} u^2(s_a) - s_p^{-2} u^2(s_p) \right) \end{aligned} \quad (8.54)$$

zu

$$u(w) = 2,865 \text{ kBq s} \quad (8.55)$$

mit der relativen Standardunsicherheit

$$u_{\text{rel}}(w) = \frac{u(w)}{w} = 0,0370. \quad (8.56)$$

Das primäre Messergebnis a , die Aktivität von ^{131}I , beträgt damit

$$a = \left((r_{g,a} - r_{0,a}) \cdot (r_{g,p} - r_{0,p}) \right)^{1/2} w = 1728,320 \text{ kBq}. \quad (8.57)$$

Die Standardunsicherheit $u(r^{1/2})$ von

$$r^{1/2} = (r_a r_p)^{1/2} = \left((r_{g,a} - r_{0,a}) (r_{g,p} - r_{0,p}) \right)^{1/2} \quad (8.58)$$

ergibt sich über

$$\begin{aligned} u^2(r^{1/2}) &= \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial r^{1/2}}{\partial r_i} \right)^2 \cdot u^2(r_i) \\ &= \left(\frac{r_p}{2(r_a r_p)^{1/2}} \right)^2 u^2(r_a) + \left(\frac{r_a}{2(r_a r_p)^{1/2}} \right)^2 u^2(r_p) \\ &= \frac{(r_{g,p} - r_{0,p})^2 \left(\frac{r_{g,a}}{t} + \frac{r_{0,a}}{t} \right) + (r_{g,a} - r_{0,a})^2 \left(\frac{r_{g,p}}{t} + \frac{r_{0,p}}{t} \right)}{4(r_{g,a} - r_{0,a})(r_{g,p} - r_{0,p})}. \end{aligned} \quad (8.59)$$

Damit beträgt die Standardunsicherheit $u(a)$ von a

$$\begin{aligned} u(a) &= \sqrt{w^2 \cdot u^2(r^{1/2}) + u^2(w) \cdot (r^{1/2})^2} \\ &= 65,268 \text{ kBq}. \end{aligned} \quad (8.60)$$

8.3.7 Berechnung der Standardunsicherheit $\tilde{u}(\tilde{a})$

Da beim wahren Wert

$$\tilde{a}_a = \tilde{a}_p = \tilde{a} \quad (8.61)$$

gelten muss, gilt

$$\begin{aligned} r_{g,a} &= \frac{\tilde{a}_a}{w_a} + r_{0,a} = \frac{\tilde{a}}{w_a} + r_{0,a}, \\ r_{g,p} &= \frac{\tilde{a}_p}{w_p} + r_{0,p} = \frac{\tilde{a}}{w_p} + r_{0,p} \quad \text{und} \\ w_a w_p &= w^2. \end{aligned} \quad (8.62)$$

Die Standardunsicherheit $\tilde{u}(\tilde{a})$ berechnet sich als Funktion des wahren Wertes über

$$\begin{aligned}
 \tilde{u}^2(\tilde{a}) &= w^2 \cdot u^2(\tilde{r}^{1/2}) + u^2(w) \cdot (\tilde{r}^{1/2})^2 \\
 &= w^2 \frac{\left(\frac{\tilde{a}}{w_p} + r_{0,p} - r_{0,p}\right)^2 \left(\frac{\tilde{a}}{w_a t} + \frac{r_{0,a}}{t} + \frac{r_{0,a}}{t}\right) + \left(\frac{\tilde{a}}{w_a} + r_{0,a} - r_{0,a}\right)^2 \left(\frac{\tilde{a}}{w_p t} + \frac{r_{0,p}}{t} + \frac{r_{0,p}}{t}\right)}{4 \left(\frac{\tilde{a}}{w_a} + r_{0,a} - r_{0,a}\right) \left(\frac{\tilde{a}}{w_p} + r_{0,p} - r_{0,p}\right)} \\
 &\quad + u^2(w) \cdot \left(\frac{\tilde{a}}{w_a} + r_{0,a} - r_{0,a}\right) \left(\frac{\tilde{a}}{w_p} + r_{0,p} - r_{0,p}\right) \\
 &= w^2 \frac{w_a w_p}{4 \tilde{a}^2} \left(\frac{\tilde{a}^2}{w_p^2} \frac{\tilde{a}}{w_a t} + \frac{\tilde{a}^2}{w_p^2} \frac{2r_{0,a}}{t} + \frac{\tilde{a}^2}{w_a^2} \frac{\tilde{a}}{w_p t} + \frac{\tilde{a}^2}{w_a^2} \frac{2r_{0,p}}{t} \right) + u^2(w) \cdot \frac{\tilde{a}^2}{w_a w_p} \quad (8.63) \\
 &= \frac{w^4}{4t} \left(\frac{\tilde{a}}{w_p^2 w_a} + \frac{2r_{0,a}}{w_p^2} + \frac{\tilde{a}}{w_a^2 w_p} + \frac{2r_{0,p}}{w_a^2} \right) + \frac{u^2(w)}{w^2} \tilde{a}^2 \\
 &= \frac{w^4}{4t} \left(\frac{\tilde{a} w_a}{w^4} + \frac{2r_{0,a} w_a^2}{w^4} + \frac{\tilde{a} w_p}{w^4} + \frac{2r_{0,p} w_p^2}{w^4} \right) + u_{rel}^2(w) \cdot \tilde{a}^2 \\
 &= \frac{\tilde{a}}{4t} (w_a + w_p) + \frac{1}{2t} (r_{0,a} w_a^2 + r_{0,p} w_p^2) + u_{rel}^2(w) \cdot \tilde{a}^2
 \end{aligned}$$

zu

$$\tilde{u}(\tilde{a}) = \sqrt{\frac{\tilde{a}}{4t} (w_a + w_p) + \frac{1}{2t} (r_{0,a} w_a^2 + r_{0,p} w_p^2) + u_{rel}^2(w) \tilde{a}^2} . \quad (8.64)$$

8.3.8 Berechnung der Erkennungsgrenze a^*

Für $\alpha = 0,05$ beträgt das Quantil $k_{1-\alpha} = 1,645$ der standardisierten Normalverteilung $\Phi(k_{1-\alpha})$. Damit ergibt sich eine Erkennungsgrenze für die Aktivität von

$$\begin{aligned}
 a^* &= k_{1-\alpha} \tilde{u}(0) \\
 &= k_{1-\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{2t} (r_{0,a} w_a^2 + r_{0,p} w_p^2)} \\
 &= 12,278 \text{ kBq}
 \end{aligned} \quad (8.65)$$

Das primäre Messergebnis a liegt über der Erkennungsgrenze a^* .

8.3.9 Berechnung der Nachweisgrenze $a^\#$

Für $\beta = 0,05$ beträgt $k_{1-\beta} = 1,645$. Damit ergibt sich eine iterativ berechnete Nachweisgrenze von

$$\begin{aligned}
 a^{\#} &= a^* + k_{1-\beta} \cdot \tilde{u}(a^{\#}) \\
 &= a^* + k_{1-\beta} \sqrt{\frac{\tilde{a}^{\#}}{4t} (w_a + w_p) + \frac{1}{2t} (r_{0,a} w_a^2 + r_{0,p} w_p^2) + u_{\text{rel}}^2(w) \tilde{a}^{\#2}} \\
 &= 24,840 \text{ kBq}
 \end{aligned} \tag{8.66}$$

Da kein Richtwert angegeben wurde, entfällt ein Vergleich mit der Nachweisgrenze.

8.3.10 Berechnung der oberen und unteren Vertrauensgrenze a^{\triangleleft} und a^{\triangleright}

Da das primäre Messergebnis a über der Erkennungsgrenze a^* liegt, werden die Vertrauensgrenzen berechnet. Als untere und obere Vertrauensgrenze ergeben sich für die Aktivität

$$a^{\triangleleft} = a - k_p u(a) = 1600,396 \text{ kBq} \tag{8.67}$$

und
$$a^{\triangleright} = a + k_q u(a) = 1856,242 \text{ kBq} \tag{8.68}$$

Die Quantile betragen dabei $k_p = 1,960$ und $k_q = 1,960$ mit den Wahrscheinlichkeiten $p = \kappa(1 - \gamma/2) = 0,975$ und $q = 1 - \kappa\gamma/2 = 0,975$ und dem Wert der standardisierten Normalverteilung $\kappa = \Phi(a / u(a)) = 1$.

8.3.11 Berechnung des besten Schätzwertes \hat{a} mit der Standardunsicherheit $u(\hat{a})$

Als bester Schätzwert \hat{a} für die die Aktivität des ^{131}I im Schilddrüsengewebe ergibt sich

$$\hat{a} = a + \frac{u(a) \cdot \exp\left(-a^2 / (2u^2(a))\right)}{\kappa \sqrt{2\pi}} = 1728,320 \text{ kBq} . \tag{8.69}$$

Die zugehörige Standardunsicherheit $u(\hat{a})$ ist

$$u(\hat{a}) = \sqrt{u^2(a) - (\hat{a} - a)\hat{a}} = 65,268 \text{ kBq} . \tag{8.70}$$

8.3.12 Dokumentation

Tabelle 8.11: Vorgaben

Vorgewählte Parameter		Einheit	Berechnete Parameter					
α	0,05	1	$k_{1-\alpha}$	1,645	$a / u(a)$	26,480	$p(\kappa)$	0,975
β	0,05	1	$k_{1-\beta}$	1,645	$\kappa = \Phi(a / u(a))$	1	$q(\kappa)$	0,975
γ	0,05	1	$k_{1-\gamma/2}$	1,960			k_p	1,960
Richtwert	Nicht angegeben						k_q	1,960

8.3 Ermittlung der inkorporierten Aktivität bei einer Iod-131-Therapie mittels der conjugate view method

Tabelle 8.12: Auswertung der Messung

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	Typ	$u_{rel}(x_i)$
Anzahl der Hintergrundimpulse bei der anterior-Messung	$n_{0,a}$	5748	75,816	1	A	0,0132
Anzahl der Bruttoimpulse bei der anterior-Messung	$n_{g,a}$	26674	163,322	1	A	0,0061
Anzahl der Hintergrundimpulse bei der posterior-Messung	$n_{0,p}$	1782	42,214	1	A	0,0237
Anzahl der Bruttoimpulse bei der posterior-Messung	$n_{g,p}$	10336	101,666	1	A	0,00984
Messzeit	t	600		s		
Hintergrundzählrate bei der anterior-Messung	$r_{0,a}$	9,58	0,126	s^{-1}	A	0,0132
Bruttozählrate bei der anterior-Messung	$r_{g,a}$	44,457	0,272	s^{-1}	A	0,00612
Hintergrundzählrate bei der posterior-Messung	$r_{0,p}$	2,970	0,070	s^{-1}	A	0,0237
Bruttozählrate bei der posterior-Messung	$r_{g,p}$	17,227	0,169	s^{-1}	A	0,00984
Nettozählrate bei der anterior-Messung	$r_{n,a}$	34,877	0,300	s^{-1}	A	0,00860
Nettozählrate bei der posterior-Messung	$r_{n,p}$	14,257	0,183	s^{-1}	A	0,0129
Effektiver Schwächungskoeffizient im Gewebe	μ	0,0676	0,00676	cm^{-1}	B	0,1
Halsdicke	d	15	0,2	cm	B	0,0133
Geschätzte Tiefe der Schilddrüse im Gewebe	z	1	0,289	cm	B	0,289
Nachweiswahrscheinlichkeit bei der anterior-Messung	s_a	0,0214	0,00107	$s^{-1} kBq^{-1}$	B	0,05
Nachweiswahrscheinlichkeit bei der posterior-Messung	s_p	0,0214	0,00107	$s^{-1} kBq^{-1}$	B	0,05
Kalibrierfaktor für die anterior-Messung	w_a	49,948		s kBq		
Kalibrierfaktor für die posterior-Messung	w_p	120,275		s kBq		
Kalibrierfaktor für die kombinierte Messung	w	77,508	2,865	$s^{-1} kBq^{-1}$	B	0,0370
¹³¹ I-Aktivität	a	1728,320		kBq		0,0378

Tabelle 8.13: Ergebnis und charakteristische Grenzen

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	$u_{rel}(x_i)$
¹³¹ I-Aktivität	a	1728,320	65,268	kBq	0,0378
Erkennungsgrenze	a^*	12,278		kBq	
Nachweisgrenze	$a^\#$	24,840		kBq	
Untere Vertrauensgrenze	$a^<$	1600,397		kBq	
Obere Vertrauensgrenze	$a^>$	1856,242		kBq	
Bester Schätzwert	\hat{a}	1728,320	65,268	kBq	0,0378

8.3.13 Beurteilung

Das primäre Messergebnis a liegt über der Erkennungsgrenze a^* . Es wurde eine Aktivität von ^{131}I in der Schilddrüse erkannt.

Da kein Richtwert vorgegeben wurde, entfällt die Bewertung des Messverfahrens.

9 Luftprobenmessungen

Dieses Kapitel befasst sich mit Anwendungsbeispielen zu Luftprobenmessungen. Abschnitt 9.1 behandelt ein vereinfachtes Modell einer Aerosolbilanzierung mit leicht zu berechnenden Standardunsicherheiten.

Bei dem zweiten Anwendungsbeispiel in Abschnitt 9.2 wird das Modell der Auswertung bei einer Gasüberwachung hergeleitet. Es wird in diesem Beispiel auch die Standardunsicherheit einer Messzeit berücksichtigt, da die Messzeit durch mangelnde Kenntnis über den Messaufbau nur geschätzt werden kann. Außerdem wird die Standardunsicherheit einer Zerfallskonstante berücksichtigt, um zu verifizieren, dass ihr Anteil an der Gesamtunsicherheit tatsächlich gering ist und sie vernachlässigt werden kann. Durch den komplex zu berechnenden Kalibrierfaktor und die zusätzlichen Standardunsicherheiten ist die Berechnung der Sensitivitätskoeffizienten mit einem Computerprogramm in diesem Anwendungsbeispiel zu empfehlen.

In Abschnitt 9.3, einem Anwendungsbeispiel zu einem Aerosolmonitor, ist eine Angabe des Kalibrierfaktors in der bekannten Form nicht mehr möglich, ohne dass Kovarianzen auftreten. Es wird daher bei dem Modell der Auswertung auf den Kalibrierfaktor verzichtet. So wird eine Berechnung der Standardunsicherheiten und der charakteristischen Grenzen in einer leicht abgewandelten Form ohne eine zusätzliche Beachtung von Kovarianzen möglich.

9.1 Aufsammeln von Aerosolen mit nachträglicher Messung der Aktivitätskonzentration bei einer Aerosolbilanzierung

9.1.1 Einleitung

Mit einer Aerosolpartikel-Probenentnahme kann die Aktivitätskonzentration radioaktiver Stoffe erfasst werden, die an Schwebstoffe gebunden in der Luft enthalten sind. Eine Luftprobe wird dazu über eine Leitung auf einen Filter geleitet. Nach einem vordefinierten Sammelintervall wird der Filter entnommen und anschließend γ -spektrometrisch ausgemessen.

9.1.2 Aufgabenstellung

Über den Zeitraum von einer Woche wird eine Probe eines Fortluftstroms über eine Filterkartusche zur Abscheidung der Aerosolpartikel geleitet. Danach wird der Filter gewechselt und im Labor γ -spektrometrisch gemessen. Aus der ermittelten Anzahl der Impulse wird die Aktivitätskonzentration von ^{125}I berechnet.

Die Standardunsicherheiten werden nach GUM [JCGM 2008a] berechnet. Die charakteristischen Grenzen werden nach DIN ISO 11929 [DIN 2011] für die Aktivitätskonzentration von ^{125}I im Fortluftstrom angegeben.

Es wird geprüft, ob das primäre Messergebnis über der Erkennungsgrenze liegt und eine Aktivitätskonzentration von ^{125}I erkannt wird.

Der Wert $c_r = 34 \text{ Bq m}^{-3}$ für ^{125}I wird mit der Nachweisgrenze verglichen, um zu prüfen, ob das Messverfahren für den Messzweck geeignet ist.⁶

9.1.3 Modell der Auswertung und Standardunsicherheit

Das Modell der Auswertung

$$C_0 = \left(\frac{N_b}{T_b} - R_0 \right) \frac{1}{H \cdot E} = (R_b - R_0) \cdot W = R_n \cdot W \quad (9.1)$$

liefert die Messgröße C_0 , die Aktivitätskonzentration von ^{125}I im Fortluftstrom. Dabei sind:

C_0, c_0	Aktivitätskonzentration im Fortluftstrom [Bq m^{-3}],
N_b, n_b	Anzahl der Bruttoimpulse,
R_b, r_b	Bruttoszählrate [s^{-1}],
R_0, r_0	Untergrundzählrate [s^{-1}],
R_n, r_n	Nettozählrate [s^{-1}],
T_0, t_0	Untergrundmesszeit [s],
T_b, t_b	Bruttomesszeit [s],
H, η	Wirkungsgrad des Messsystems [$\text{Bq}^{-1} \text{s}^{-1}$],
E, ε	Luftdurchsatz [m^3],
W, w	Kalibrierfaktor [Bq s m^{-3}],

⁶ Einen von einer Aufsichtsbehörde gegebenen Richtwert für die Aktivitätsabgabe gibt es bei den Anwendungsbeispielen zu den Luftprobenmessungen nicht. Um einen Richtwert zu erhalten, werden alle Aktivitätsabgaben summiert und über einen Dosisgrenzwert limitiert. Es dürfen 0,15 mSv/a nicht überschritten werden. Um das zu gewährleisten, wird eine operative Größe abgeleitet. Dazu wird der ungünstigste Fall betrachtet, damit die Größe konservativ ist. Es entsteht eine Interventionsschwelle der Aktivitätskonzentration für eine Dosis von 0,05 mSv/a. Daraus ergibt sich für ^{125}I eine Interventionsschwelle für die Aktivitätskonzentration von 34 Bq m^{-3} . Der Richtwert müsste demnach unter der Interventionsschwelle liegen. Für die Anwendungsbeispiele zu den Luftprobenmessungen werden die Interventionsschwellen mit der geforderten Nachweisgrenze gleichgesetzt.

$u(x)$ zugehörige Standardunsicherheit zum Wert x .

Es ergibt sich der Messwert c_0 der Messgröße C_0 mit

$$c_0 = r_n w = (r_b - r_0) w \quad (9.2)$$

und dem Kalibrierfaktor w

$$w = \frac{1}{\eta \cdot \varepsilon}. \quad (9.3)$$

Die Standardunsicherheit $u(c_0)$ der Messgröße C_0 zum Messwert c_0 ergibt sich über

$$\begin{aligned} u^2(c_0) &= r_n^2 \cdot u^2(w) + w^2 \cdot u^2(r_n) \\ &= c_0^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(w) + w^2 \cdot \left(\frac{r_b}{t_b} + \frac{r_0}{t_0} \right). \end{aligned} \quad (9.4)$$

Der Kalibrierfaktor w hat eine relative Standardunsicherheit von

$$u_{\text{rel}}(w) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\eta) + u_{\text{rel}}^2(\varepsilon)}. \quad (9.5)$$

9.1.4 Vorbereitung der Eingangsdaten sowie Vorgaben

Die Wahrscheinlichkeiten der Entscheidungsfehler werden mit $\alpha = \beta = 5\%$ und das Vertrauensniveau mit $1 - \gamma = 95\%$ vorgegeben.

Die Standardunsicherheiten der Messzeiten werden vernachlässigt.

Weitere Daten befinden sich in Tabelle 9.1.

Tabelle 9.1: Eingabegrößen und Messdaten

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	Typ	$u_{\text{rel}}(x_i)$
Bruttomesszeit	t_b	7200		s		
Untergrundmesszeit	t_0	7200		s		
Anzahl der Bruttoimpulse	n_b	2223	47,149	1	A	0,0212
Bruttozählrate	r_b	0,309	0,0809	s^{-1}	A	0,262
Untergrundzählrate	r_0	0,0078	0,00050	s^{-1}	A	0,0641
Nettozählrate	r_n	0,301	0,00663	s^{-1}	A	0,0220
Wirkungsgrad des Messsystems	η	0,4	0,02	1	B	0,0500
Luftdurchsatz	ε	0,97	0,021	m^3	B	0,0216

9.1.5 Messung des Untergrundes

Die Messung des Nulleffekts ergibt eine Zählrate von

$$r_0 = 0,0078 \text{ s}^{-1}. \quad (9.6)$$

Die Standardunsicherheit wird angegeben mit

$$u(r_0) = 0,0005 \text{ s}^{-1}. \quad (9.7)$$

9.1.6 Berechnung des primären Messergebnisses c_0 mit der Standardunsicherheit $u(c_0)$

Für die Berechnung des primären Messergebnisses $c_0 = w \cdot r_n$, der Aktivitätskonzentration im Fortluftstrom, werden zunächst der Kalibrierfaktor w und die zugehörige Standardunsicherheit $u(w)$ bestimmt.

Der Kalibrierfaktor w ergibt sich zu

$$w = \frac{1}{\eta \varepsilon} = 2,577 \frac{\text{Bq s}}{\text{m}^3} \quad (9.8)$$

mit einer relativen Standardunsicherheit $u_{\text{rel}}(w)$ und einer Standardunsicherheit $u(w)$ von

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}(w) &= \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\eta) + u_{\text{rel}}^2(\varepsilon)} \\ &= 0,0545 \quad \text{und} \\ u(w) &= w \cdot u_{\text{rel}}(w) \\ &= 0,140 \frac{\text{Bq s}}{\text{m}^3}. \end{aligned} \quad (9.9)$$

Mit dem Kalibrierfaktor w beträgt das primäre Messergebnis

$$\begin{aligned} c_0 &= r_n w = (r_b - r_0) w \\ &= 0,776 \frac{\text{Bq}}{\text{m}^3} \end{aligned} \quad (9.10)$$

mit der Standardunsicherheit

$$u(c_0) = \sqrt{r_n^2 \cdot u^2(w) + w^2 \left(\frac{r_b}{t_b} + \frac{r_0}{t_0} \right)} = 0,0456 \frac{\text{Bq}}{\text{m}^3}. \quad (9.11)$$

9.1.7 Berechnung der Standardunsicherheit $\tilde{u}(\tilde{c}_0)$

Als Funktion des wahren Wertes $\tilde{c}_0 = \tilde{r}_n w = (r_b - r_0) \cdot w$ ergibt sich die Standardunsicherheit $\tilde{u}(\tilde{c}_0)$ mit $r_b = \frac{\tilde{c}_0}{w} + r_0$ über

$$\begin{aligned}\tilde{u}^2(\tilde{c}_0) &= \tilde{r}_n^2 \cdot u^2(w) + w^2 \cdot u^2(\tilde{r}_n) \\ &= \tilde{c}_0^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(w) + w^2 \left(\frac{\tilde{c}_0}{t_b w} + \frac{r_0}{t_b} + \frac{r_0}{t_0} \right).\end{aligned}\quad (9.12)$$

9.1.8 Berechnung der Erkennungsgrenze c_0^*

Für $\alpha = 0,05$ beträgt das Quantil $k_{1-\alpha} = 1,645$ der standardisierten Normalverteilung $\Phi(k_{1-\alpha})$. Damit ergibt sich eine Erkennungsgrenze für die Aktivitätskonzentration von ^{125}I von

$$\begin{aligned}c_0^* &= k_{1-\alpha} \cdot \tilde{u}(0) \\ &= k_{1-\alpha} \cdot \sqrt{w^2 \left(\frac{r_0}{t_b} + \frac{r_0}{t_0} \right)} \\ &= 0,00624 \frac{\text{Bq}}{\text{m}^3}.\end{aligned}\quad (9.13)$$

Das primäre Messergebnis c_0 liegt über der Erkennungsgrenze c_0^* .

9.1.9 Berechnung der Nachweisgrenze $c_0^\#$

Für $\beta = 0,05$ beträgt $k_{1-\beta} = 1,645$. Damit ergibt sich eine iterativ berechnete Nachweisgrenze von

$$\begin{aligned}c_0^\# &= c_0^* + k_{1-\beta} \cdot \tilde{u}(c_0^\#) \\ &= c_0^* + k_{1-\beta} \cdot \sqrt{\tilde{c}_0^{\#2} \cdot u_{\text{rel}}^2(w) + w^2 \left(\frac{\tilde{c}_0^\#}{t_b w} + \frac{r_0}{t_b} + \frac{r_0}{t_0} \right)} \\ &= 0,0136 \frac{\text{Bq}}{\text{m}^3}.\end{aligned}\quad (9.14)$$

Der Richtwert c_r liegt über der Nachweisgrenze $c_0^\#$.

9.1.10 Berechnung der unteren und oberen Vertrauensgrenze c_0^{\triangleleft} und c_0^{\triangleright}

Da das primäre Messergebnis c_0 über der Erkennungsgrenze c_0^* liegt, werden die Vertrauensgrenzen berechnet. Als untere und obere Vertrauensgrenze ergeben sich für die Aktivitätskonzentration im Fortluftstrom

$$c_0^{\triangleleft} = c_0 - k_p u(c_0) = 0,686 \frac{\text{Bq}}{\text{m}^3} \tag{9.15}$$

und
$$c_0^{\triangleright} = c_0 + k_q u(c_0) = 0,865 \frac{\text{Bq}}{\text{m}^3}. \tag{9.16}$$

Die Quantile betragen dabei $k_p = 1,960$ und $k_q = 1,960$ mit den Wahrscheinlichkeiten $p = \kappa(1 - \gamma/2) = 0,975$ und $q = 1 - \kappa\gamma/2 = 0,975$ und dem Wert der standardisierten Normalverteilung $\kappa = \Phi(c_0 / u(c_0)) = 1$.

9.1.11 Berechnung des besten Schätzwertes \hat{c}_0 mit der Standardunsicherheit $u(\hat{c}_0)$

Als bester Schätzwert \hat{c}_0 für die Aktivitätskonzentration im Fortluftstrom ergibt sich

$$\hat{c}_0 = c_0 + \frac{u(c_0) \cdot \exp\left(-c_0^2 / (2u^2(c_0))\right)}{\kappa\sqrt{2\pi}} = 0,776 \frac{\text{Bq}}{\text{m}^3}. \tag{9.17}$$

Die zugehörige Standardunsicherheit beträgt

$$u(\hat{c}_0) = \sqrt{u^2(c_0) - (\hat{c}_0 - c_0)\hat{c}_0} = 0,0456 \frac{\text{Bq}}{\text{m}^3}. \tag{9.18}$$

9.1.12 Dokumentation

Tabelle 9.2: Vorgaben

Vorgewählte Parameter		Einheit	Berechnete Parameter					
α	0,05	1	$k_{1-\alpha}$	1,645	$c_0 / u(c_0)$	17,01	$p(\kappa)$	0,975
β	0,05	1	$k_{1-\beta}$	1,645	$\Phi(c_0 / u(c_0))$	1	$q(\kappa)$	0,975
γ	0,05	1	$k_{1-\gamma/2}$	1,960			k_p	1,960
c_r	34	Bq m ⁻³					k_q	1,960

9.1 Aufsummeln von Aerosolen mit nachträglicher Messung der Aktivitätskonzentration bei einer Aerosolbilanzierung

Tabelle 9.3: Auswertung der Messung

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	$u_{\text{rel}}(x_i)$
Bruttomesszeit	t_b	7200		s	
Untergrundmesszeit	t_0	7200		s	
Anzahl der Bruttoimpulse	n_b	2223	47,149	1	0,0212
Bruttozählrate	r_b	0,309	0,0809	s^{-1}	0,262
Untergrundzählrate	r_0	0,0078	0,0005	s^{-1}	0,0641
Nettozählrate	r_n	0,301	0,00663	s^{-1}	0,022
Wirkungsgrad des Messsystems	η	0,4	0,02	1	0,05
Luftdurchsatz	ε	0,97	0,021	m^3	0,0216
Kalibrierfaktor	w	2,577	0,140	m^{-3}	0,0545
Aktivitätskonzentration im Fortluftstrom	c_0	0,776	0,0456	$Bq\ m^{-3}$	0,0588

Tabelle 9.4: Ergebnis und charakteristische Grenzen

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	$u_{\text{rel}}(x_i)$
Aktivitätskonzentration im Fortluftstrom	c_0	0,776	0,0456	$Bq\ m^{-3}$	0,0588
Erkennungsgrenze	c_0^*	0,0062		$Bq\ m^{-3}$	
Nachweisgrenze	$c_0^\#$	0,0136		$Bq\ m^{-3}$	
Untere Vertrauensgrenze	c_0^{\triangleleft}	0,686		$Bq\ m^{-3}$	
Obere Vertrauensgrenze	c_0^{\triangleright}	0,865		$Bq\ m^{-3}$	
Bester Schätzwert	\hat{c}_0	0,776	0,0456	$Bq\ m^{-3}$	0,0588

9.1.13 Beurteilung

Das primäre Messergebnis c_0 liegt über der Erkennungsgrenze c_0^* . Es wurde eine Aktivitätskonzentration ^{125}I im Fortluftstrom erkannt.

Das Richtwert c_r liegt über der Nachweisgrenze $c_0^\#$. Das Messverfahren ist als Nachweisverfahren für den Messzweck geeignet.

9.2 Direkte Aktivitätsmessung einer Probe bei einer Gasüberwachung

9.2.1 Einleitung

In der Fortluft eines Protonenbeschleunigers sind Aktivierungsprodukte wie die β -Strahler ^{15}O , ^{13}N , ^{11}C , ^{18}F oder ^{41}Ar enthalten. Die Abgabe dieser zumeist gasförmig vorliegenden Radionuklide an die Umwelt muss überwacht und bilanziert werden.

9.2.2 Aufgabenstellung

Es wird je eine Probe aus verschiedenen Fortluftsträngen entnommen. Diese werden gemischt und über eine Leitung in die Nähe des Messvolumens geführt. Dort wird ein Teilstrom entnommen und durch das Messvolumen geleitet. Mit einem Reinstgermanium-Detektor werden die Nuklide dort γ -spektrometrisch gemessen.

Die Standardunsicherheiten werden nach GUM [JCGM 2008a] berechnet. Die charakteristischen Grenzen werden nach DIN ISO 11929 [DIN 2011] für die Aktivitätskonzentration des ^{41}Ar angegeben. Es wird geprüft, ob das primäre Messergebnis über der Erkennungsgrenze liegt und eine Aktivitätskonzentration von ^{41}Ar erkannt wird.

Der Wert $c_r = 1 \text{ MBq m}^{-3}$ für ^{41}Ar wird mit der Nachweisgrenze verglichen, um zu prüfen, ob das Messverfahren für den Messzweck geeignet ist.

9.2.3 Modell der Auswertung und Standardunsicherheit

In der Messkammer gilt

$$\frac{dN(T)}{dT} = \frac{C_1}{A} F - \lambda N(T) - \frac{N(T)}{V} F = \frac{C_0 e^{-\lambda T_1}}{A} F - \lambda N(T) - \frac{N(T)}{V} F. \quad (9.19)$$

Dabei sind:

$N(T), n(t)$	Anzahl der Kerne zum Zeitpunkt T bzw. t ,
C_0, c_0	Aktivitätskonzentration im Fortluftstrom [Bq m^{-3}],
$C_1 = C_0 e^{-\lambda T_1}$	Konzentration am Eingang der Messkammer [Bq m^{-3}],
A, λ	Zerfallskonstante von ^{41}Ar [s^{-1}],
T_1, t_1	Transportzeit zwischen Probenahmesonde und Messkammer [s],
F, f	entnommener Teilstrom, Luftfluss durch die Messkammer [$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$],
V, v	Volumen der Messkammer [m^3].

Mit

T_g, t_g	Messzeit [s],
H, η	Wirkungsgrad des Messsystems [Bq ⁻¹ s ⁻¹],
R_0	Untergrundzählrate [s ⁻¹]

und dem Messsignal

$N_g = \int_0^{T_g} (HAN(T) + R_0) dT$ Anzahl der Impulse, die beim Eintritt der Luft in die Messkammer gemessen werden,

ergibt sich durch Umformen und Vernachlässigung der Standardunsicherheit von T_g und einer möglichen Korrelation zwischen dem Volumen der Messkammer V und dem Wirkungsgrad des Messsystems H das Modell der Auswertung

$$\begin{aligned}
 C_0 &= \frac{(AV + F)^2 (N_g - R_0 T_g) \exp(\lambda T_1)}{FHV \left(T_g (AV + F) - V \left(1 - \exp\left(\frac{-T_g (AV + F)}{V} \right) \right) \right)} \\
 &= \frac{(\lambda V + F)^2 \left(\frac{N_g}{T_g} - R_0 \right) \exp(\lambda T_1)}{FHV \left((AV + F) - \frac{V}{T_g} \left(1 - \exp\left(\frac{-T_g (AV + F)}{V} \right) \right) \right)} \\
 &= \left(\frac{N_g}{T_g} - R_0 \right) W
 \end{aligned} \tag{9.20}$$

mit

$$W = \frac{\exp(\lambda T_1) (AV + F)^2}{FHV \left((AV + F) - \frac{V}{T_g} \left(1 - \exp\left(\frac{-T_g (AV + F)}{V} \right) \right) \right)}. \tag{9.21}$$

Der Messwert c_0 der Messgröße C_0 ergibt sich zu

$$c_0 = \left(\frac{n_g}{t_g} - r_0 \right) w \tag{9.22}$$

mit dem Kalibrierfaktor

$$w = \frac{\exp(\lambda t_1) (\lambda v + f)^2}{f \eta v \left((\lambda v + f) - \frac{v}{t_g} \left(1 - \exp\left(\frac{-t_g (\lambda v + f)}{v} \right) \right) \right)}. \tag{9.23}$$

Für den Messwert c_0 ist die Standardunsicherheit $u(c_0)$ über

$$u^2(c_0) = \left(\frac{n_g}{t_g} + u^2(r_0) \right) \cdot w^2 + u_{\text{rel}}^2(w) \cdot c_0^2 \quad (9.24)$$

gegeben mit $u_{\text{rel}}^2(w) = \frac{u^2(w)}{w^2}$ und

$$u^2(w) = u^2 \left(\frac{\exp(\lambda t_1) (\lambda v + f)^2}{f \eta v \left((\lambda v + f) - \frac{v}{t_g} \left(1 - \exp\left(\frac{-t_g (\lambda v + f)}{v} \right) \right) \right)} \right) \quad (9.25)$$

9.2.4 Vorbereitung der Eingaben sowie Vorgaben

Die Wahrscheinlichkeiten der Entscheidungsfehler werden mit $\alpha = \beta = 5\%$ und das Vertrauensniveau mit $1 - \gamma = 95\%$ vorgegeben.

Die Transportzeit t_1 zwischen der Probenahmesonde und der Messkammer wird aus dem Volumen der Leitung und dem Durchsatz des Hauptsammelstroms berechnet. Da das Volumen nicht genau bekannt ist, wird eine hohe relative Standardunsicherheit für die Transportzeit von $u_{\text{rel}}(t_1) = 0,3$ angenommen.

Der Wirkungsgrad des Messsystems η , die Untergrundzählrate r_0 , die Zerfallskonstante λ und die Anzahl der gemessenen Impulse n_g beziehen sich auf ^{41}Ar .

Weitere Daten befinden sich in Tabelle 9.5.

Tabelle 9.5: Eingabegrößen und Messdaten

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	Typ	$u_{\text{rel}}(x_i)$
Transportzeit zwischen Probenahmesonde und Messkammer	t_1	190	60	s	B	0,3
Messzeit	t_g	600	0,1	s	B	$1,667 \cdot 10^{-4}$
Luftfluss durch die Messkammer	f	$2,22 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	B	0,0901
Volumen der Messkammer	v	$6,3 \cdot 10^{-2}$	10^{-3}	m^3	B	0,0159
Wirkungsgrad des Messsystems	η	$1,98 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$\text{Bq}^{-1} \text{s}^{-1}$	B	0,101
Untergrundzählrate	r_0	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	s^{-1}	A	0,0513
Zerfallskonstante von ^{41}Ar	λ	$1,05 \cdot 10^{-4}$	10^{-6}	s^{-1}	B	0,00952
Anzahl der Bruttoimpulse	n_g	80	8,944	1	A	0,112

9.2.5 Messung des Untergrundes

Die Messung des Untergrundes ergibt die Untergrundzählrate

$$r_0 = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \quad (9.26)$$

mit einer Standardunsicherheit von

$$u(r_0) = 4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}. \quad (9.27)$$

9.2.6 Berechnung des primären Messergebnisses c_0 mit der Standardunsicherheit $u(c_0)$

Für die Berechnung des primären Messergebnisses c_0 und der zugehörigen Standardunsicherheit $u(c_0)$ werden zunächst der Kalibrierfaktor w und die zugehörige Standardunsicherheit $u(w)$ bestimmt.

Der Kalibrierfaktor beträgt

$$w = \frac{\exp(\lambda t_1) (\lambda v + f)^2}{f \eta v \left((\lambda v + f) - \frac{v}{t_g} \left(1 - \exp\left(\frac{-t_g (\lambda v + f)}{v} \right) \right) \right)} \quad (9.28)$$

$$= 86085,329 \text{ Bqsm}^{-3}.$$

Die für die Standardunsicherheit $u(w)$ benötigten Sensitivitätskoeffizienten $\partial w / \partial x_i$ ergeben sich zu

$$\frac{\partial w}{\partial t_1} = \lambda w = 9,039 \frac{\text{Bq}}{\text{m}^3}, \quad (9.29)$$

$$\frac{\partial w}{\partial f} = - \frac{w \left(1 - \exp\left(\frac{-t_g (\lambda v + f)}{v} \right) \right)}{\left((\lambda v + f) - \frac{v}{t_g} \left(1 - \exp\left(\frac{-t_g (\lambda v + f)}{v} \right) \right) \right)} - \frac{w}{f} + \frac{2w}{\lambda v + f} \quad (9.30)$$

$$= -2\,028\,606,6 \frac{\text{Bqs}^2}{\text{m}^6},$$

$$\frac{\partial w}{\partial \eta} = - \frac{w}{\eta} = -434\,774\,389,695 \frac{1}{\text{Bqs}}, \quad (9.31)$$

$$\frac{\partial w}{\partial v} = - \frac{w \left(\left(\frac{\lambda v + f}{v} - \lambda \right) \exp \left(- \frac{t_g (\lambda v + f)}{v} \right) - \frac{1}{t_g} \left(1 - \exp \left(- \frac{t_g (\lambda v + f)}{v} \right) \right) + \lambda \right)}{\left((\lambda v + f) - \frac{v}{t_g} \left(1 - \exp \left(- \frac{t_g (\lambda v + f)}{v} \right) \right) \right)} - \frac{w}{v} + \frac{2w}{\lambda v + f} \quad (9.32)$$

$$= -1294\,949,569 \frac{\text{Bqs}}{\text{m}^6},$$

$$\frac{\partial w}{\partial \lambda} = - \frac{w \left(v - v \exp \left(- \frac{t_g (\lambda v + f)}{v} \right) \right)}{\left((\lambda v + f) - \frac{v}{t_g} \left(1 - \exp \left(- \frac{t_g (\lambda v + f)}{v} \right) \right) \right)} + t_1 w + 2v w \quad (9.33)$$

$$= 18\,671\,372,377 \frac{\text{Bqs}^2}{\text{m}^3}.$$

Die Standardunsicherheit $u(w)$ des Kalibrierfaktors w ergibt sich über

$$u^2(w) = \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial w}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) \quad (9.34)$$

zu

$$u(w) = 8817,45 \frac{\text{Bq s}}{\text{m}^3}. \quad (9.35)$$

Das primäre Messergebnis c_0 ergibt sich zu

$$c_0 = \left(\frac{n_g}{t_g} - r_0 \right) w = 10806,578 \frac{\text{Bq}}{\text{m}^3}. \quad (9.36)$$

Mit $u_{\text{rel}}(w) = \frac{u(w)}{w}$ berechnet sich die Standardunsicherheit $u(c_0)$ des primären Messergebnisses c_0 über

$$u^2(c_0) = \left(\frac{n_g}{t_g^2} + u^2(r_0) \right) \cdot w^2 + u_{\text{rel}}^2(w) \cdot c_0^2 \quad (9.37)$$

$$= 2873197,344 \left(\frac{\text{Bq}}{\text{m}^3} \right)^2$$

zu

$$u(c_0) = 1695,05 \frac{\text{Bq}}{\text{m}^3}. \quad (9.38)$$

Tabelle 9.6: Standardunsicherheiten und Sensitivitätskoeffizienten

Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	$u_{\text{rel}}(x_i)$	$\frac{\partial w}{\partial x_i}$	Einheit	$\frac{\partial w}{\partial x_i} u(x_i)$	Einheit
t_1	190	60	s	0,300	9,039	Bq m ⁻³	542,338	Bq s m ⁻³
t_g	600	0,1	s	$1,667 \cdot 10^{-4}$				
f	$2,22 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	m ³ s ⁻¹	0,0901	-2028606,5	Bqs ² m ⁻⁶	-405,721	Bq s m ⁻³
v	$6,3 \cdot 10^{-2}$	10^{-3}	m ³	0,0159	-1294949,6	Bqsm ⁻⁶	-1294,950	Bq s m ⁻³
η	$1,98 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	Bq ⁻¹ s ⁻¹	0,101	434774389	Bq ² s ² m ⁻³	8695,488	Bq s m ⁻³
r_0	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	s ⁻¹	0,0513				
λ	$1,05 \cdot 10^{-4}$	10^{-6}	s ⁻¹	0,00952	18671372,4	Bqs ² m ⁻³	18,671	Bq s m ⁻³
n_g	80	8,944	1	0,112				

9.2.7 Berechnung der Standardunsicherheit $\tilde{u}(\tilde{c}_0)$

Die Standardunsicherheit $\tilde{u}(\tilde{c}_0)$ als Funktion des wahren Wertes $\tilde{c}_0 = \left(\frac{n_g}{t_g} - r_0 \right) w$ ergibt sich mit

$$n_g = \left(\frac{\tilde{c}_0}{w} + r_0 \right) t_g \text{ zu}$$

$$\tilde{u}^2(\tilde{c}_0) = \left(\frac{\tilde{c}_0}{w \cdot t_g} + \frac{r_0}{t_g} + u^2(r_0) \right) \cdot w^2 + \tilde{c}_0^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(w). \quad (9.39)$$

9.2.8 Berechnung der Erkennungsgrenze c_0^*

Für $\alpha = 0,05$ beträgt das Quantil $k_{1-\alpha} = 1,645$ der standardisierten Normalverteilung $\Phi(k_{1-\alpha})$. Damit ergibt sich eine Erkennungsgrenze für die Aktivitätskonzentration im Fortluftstrom von

$$\begin{aligned} c_0^* &= k_{1-\alpha} \cdot \tilde{u}(0) \\ &= k_{1-\alpha} \cdot \sqrt{\left(\frac{r_0}{t_g} + u^2(r_0) \right) \cdot w^2} \\ &= 513,670 \frac{\text{Bq}}{\text{m}^3}. \end{aligned} \quad (9.40)$$

Das primäre Messergebnis c_0 liegt damit über der Erkennungsgrenze c_0^* .

9.2.9 Berechnung der Nachweisgrenze $c_0^\#$

Für $\beta = 0,05$ beträgt $k_{1-\beta} = 1,645$. Damit ergibt sich eine iterativ berechnete Nachweisgrenze von

$$\begin{aligned} c_0^\# &= c_0^* + k_{1-\beta} \cdot \tilde{u}(c_0^\#) \\ &= c_0^* + k_{1-\beta} \cdot \sqrt{\left(\frac{c_0^\#}{wt_g} + \frac{r_0}{t_g} + u^2(r_0) \right) \cdot w^2 + c_0^\#{}^2 u_{\text{rel}}^2(w)} \\ &= 1456,827 \frac{\text{Bq}}{\text{m}^3}. \end{aligned} \quad (9.41)$$

Der Richtwert c_r liegt über der Nachweisgrenze $c_0^\#$.

9.2.10 Berechnung der unteren und oberen Vertrauensgrenzen c_0^\triangleleft und c_0^\triangleright

Da das primäre Messergebnis c_0 über der Erkennungsgrenze c_0^* liegt, werden die Vertrauensgrenzen berechnet. Als untere und obere Vertrauensgrenze ergeben sich

$$c_0^\triangleleft = c_0 - k_p u(c_0) = 7484,340 \frac{\text{Bq}}{\text{m}^3} \quad (9.42)$$

und

$$c_0^\triangleright = c_0 + k_q u(c_0) = 14128,817 \frac{\text{Bq}}{\text{m}^3}. \quad (9.43)$$

Die Quantile betragen dabei $k_p = 1,960$ und $k_q = 1,960$ mit den Wahrscheinlichkeiten $p = \kappa(1 - \gamma/2) = 0,975$ und $q = 1 - \kappa\gamma/2 = 0,975$ und dem Wert der standardisierte Normalverteilung $\kappa = \Phi(c_0 / u(c_0)) = 1$.

9.2.11 Berechnung des besten Schätzwertes \hat{c}_0 mit der Standardunsicherheit $u(\hat{c}_0)$

Als bester Schätzwert \hat{c}_0 für die Aktivitätskonzentration im Fortluftstrom ergibt sich

$$\hat{c}_0 = c_0 + \frac{u(c_0) \cdot \exp\left(-c_0^2 / (2u^2(c_0))\right)}{\kappa \sqrt{2\pi}} = 10806,58 \frac{\text{Bq}}{\text{m}^3}. \quad (9.44)$$

Die zugehörige Standardunsicherheit beträgt

$$u(\hat{c}_0) = \sqrt{u^2(c_0) - (\hat{c}_0 - c_0) \hat{c}_0} = 1695,05 \frac{\text{Bq}}{\text{m}^3}. \quad (9.45)$$

9.2.12 Dokumentation

Tabelle 9.7: Vorgaben

Vorgewählte Parameter		Einheit	Berechnete Parameter					
α	0,05	1	$k_{1-\alpha}$	1,645	$c_0 / u(c_0)$	6,375	$p(\kappa)$	0,975
β	0,05	1	$k_{1-\beta}$	1,645	$\Phi(c_0 / u(c_0))$	1	$q(\kappa)$	0,975
γ	0,05	1	$k_{1-\gamma/2}$	1,960			k_p	1,960
c_r	1	MBq m ⁻³					k_q	1,960

Tabelle 9.8: Auswertung der Messung

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	$u_{rel}(x_i)$
Transportzeit zwischen Probenahmesonde und Messkammer	t_1	190	60	s	0,3
Messzeit	t_g	600	0,1	s	$1,667 \cdot 10^{-4}$
Luftfluss durch die Messkammer	f	$2,22 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	m ³ s ⁻¹	0,0901
Volumen der Messkammer	v	$6,3 \cdot 10^{-2}$	10^{-3}	m ³	0,0159
Wirkungsgrad des Messsystems	η	$1,98 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	Bq ⁻¹ s ⁻¹	0,101
Untergrundzählrate	r_0	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	s ⁻¹	0,0513
Zerfallskonstante von ⁴¹ Ar	λ	$1,05 \cdot 10^{-4}$	10^{-6}	s ⁻¹	0,00952
Anzahl der Bruttoimpulse	n_g	80	8,944	1	0,112
Kalibrierfaktor	w	86085,329	8817,454	Bqsm ⁻³	0,102
Aktivitätskonzentration im Fortluftstrom von ⁴¹ Ar	c_0	10806,578	1695,051	Bq m ⁻³	0,157

Tabelle 9.9: Ergebnis und charakteristische Grenzen

Größe	x_i	Wert	$u(x_i)$	Einheit	$u_{rel}(x_i)$
Aktivitätskonzentration im Fortluftstrom von ⁴¹ Ar	c_0	10806,578	1695,051	Bq m ⁻³	0,157
Erkennungsgrenze	c_0^*	513,670		Bq m ⁻³	
Nachweisgrenze	$c_0^\#$	1456,827		Bq m ⁻³	
Untere Vertrauensgrenze	c_0^\triangleleft	7484,340		Bq m ⁻³	
Obere Vertrauensgrenze	c_0^\triangleright	14128,817		Bq m ⁻³	
Bester Schätzwert	\hat{c}_0	10806,578	1695,051	Bq m ⁻³	0,157

9.2.13 Beurteilung

Das primäre Messergebnis c_0 liegt über der Erkennungsgrenze c_0^* . Es wurde eine Aktivitätskonzentration von ^{41}Ar im Fortluftstrom erkannt.

Das Richtwert c_r liegt über der Nachweisgrenze $c_0^\#$. Das Messverfahren ist als Nachweisverfahren für den Messzweck geeignet.

9.3 Aufsammeln von Aerosolen mit gleichzeitiger Messung der Aktivität bei einem Aerosolmonitor

9.3.1 Einleitung

Mit einem handelsüblichen β/γ -Aerosolmonitor werden ^{131}I -Partikel gemessen.

9.3.2 Aufgabenstellung

Eine Luftprobe wird über eine Leitung auf einen Filter geleitet, der damit kontinuierlich bestäubt wird. Der Zuwachs der Zählrate wird online gemessen und daraus die Aktivitätskonzentration des ^{131}I im Fortluftstrom ermittelt.

Die Standardunsicherheiten werden nach GUM [JCGM 2008a] berechnet. Die charakteristischen Grenzen werden nach DIN ISO 11929 für die Aktivitätskonzentration des ^{131}I angegeben.

Es wird geprüft, ob das primäre Messergebnis über der Erkennungsgrenze liegt und eine Aktivitätskonzentration von ^{131}I erkannt wird.

Der Wert $c_r = 40 \text{ Bqm}^{-3}$ für ^{131}I wird mit der Nachweisgrenze verglichen, um zu prüfen, ob das Messverfahren für den Messzweck geeignet ist.

9.3.3 Modell der Auswertung und Standardunsicherheit

Auf dem Filter gilt

$$\frac{dN(T)}{dT} = \frac{C_1}{\Lambda} F - \Lambda N(T) = \frac{C_0 e^{-\Lambda T_1}}{\Lambda} F - \Lambda N(T). \quad (9.46)$$

Dabei sind:

C_0, c_0	Aktivitätskonzentration im Fortluftstrom [Bq m^{-3}],
$C_1 = C_0 e^{-\lambda T_1}$	Aktivitätskonzentration am Eingang des Monitors [Bq m^{-3}],
λ	Zerfallskonstante des Nuklids [s^{-1}],
T_1, t_1	Transportzeit zwischen der Probenahmesonde und dem Messsystem [s],
F, f	Luftfluss durch den Filter [$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$],
$N(T), n(t)$	Anzahl der Impulse zum Zeitpunkt T bzw. t ,
$N(0) = N_0, n_0$	Anzahl der Impulse zum Zeitpunkt $t = 0$.

Mit

$$N_g = \int_0^{T_g} (HAN(T) + R_0) dT \quad \text{Anzahl der gemessenen Impulse, das Zählen beginnt mit dem Sammeln}$$

auf dem Filter,

$$H, \eta \quad \text{Wirkungsgrad des Messsystems [$\text{Bq}^{-1} \text{s}^{-1}$],}$$

$$R_0, r_0 \quad \text{Untergrundzählrate [s^{-1}] und}$$

$$T_g, t_g \quad \text{Sammel- und Zählzeit [s]}$$

liefert das Modell der Auswertung durch Vernachlässigung der Standardunsicherheit von t_g die Messgröße

$$C_0 = \frac{\lambda^2 \exp(\lambda T_1) \left(\frac{\exp(\lambda T_g)}{H} (N_g - R_0 T_g) + N_0 (1 - \exp(\lambda T_g)) \right)}{F (1 + \exp(\lambda T_g) (\lambda T_g - 1))} \quad (9.47)$$

$$= (N_g - R_0 T_g + H N_0 (\exp(\lambda T_g) - 1)) \frac{\lambda^2 \exp(\lambda (T_1 + T_g))}{H F (1 + \exp(\lambda T_g) (\lambda T_g - 1))},$$

die Aktivitätskonzentration im Fortluftstrom. Der Messwert c_0 zur Messgröße C_0 ist

$$c_0 = a \cdot b = (n_g - r_0 t_g + \eta n_0 (\exp(-\lambda t_g) - 1)) \frac{\lambda^2 \exp(\lambda (t_1 + t_g))}{\eta f (1 + \exp(\lambda t_g) (\lambda t_g - 1))} \quad (9.48)$$

$$\text{mit} \quad a = (n_g - r_0 t_g + \eta n_0 (\exp(-\lambda t_g) - 1)) \quad (9.49)$$

$$\text{und} \quad b = \frac{\lambda^2 \exp(\lambda (t_1 + t_g))}{\eta f (1 + \exp(\lambda t_g) (\lambda t_g - 1))}. \quad (9.50)$$

Die Standardunsicherheit $u(c_0)$ zum Messwert c_0 ergibt sich über

$$u^2(c_0) = \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial c_0}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i). \quad (9.51)$$

9.3.4 Vorbereitung der Eingaben sowie Vorgaben

Die Wahrscheinlichkeiten der Entscheidungsfehler werden mit $\alpha = \beta = 5\%$ und das Vertrauensniveau mit $1 - \gamma = 95\%$ vorgegeben.

Da der Filter kontinuierlich bestäubt und der Zuwachs der Zählrate gemessen wird, wird die Anzahl der Impulse $n_0 = 1$ zum Zeitpunkt $t = 0$ gesetzt, damit die Angabe der Standardunsicherheit möglich ist. n_0 hat damit die Standardunsicherheit von $u(n_0) = 1$.

Weitere Daten befinden sich in Tabelle 9.10.

Tabelle 9.10: Eingabegrößen und Messdaten

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	Typ	$u_{\text{rel}}(x_i)$
Transportzeit zwischen Probenahmesonde und Messkammer	t_1	100	10	s	B	0,1
Messzeit	t_g	600	0,1	s	B	0,000167
Anzahl der Bruttoimpulse	n_g	56	7,483	1	A	0,134
Anzahl der Atome auf dem Filter zum Zeitpunkt $t = 0$	n_0	1	1	1	B	1
Untergrundzählrate	r_0	0,05	0,001	s^{-1}	A	0,02
Wirkungsgrad des Messsystems	η	$1,3 \cdot 10^{-2}$	0,001	$\text{Bq}^{-1} \text{s}^{-1}$	B	0,0769
Luftfluss durch den Filter	f	$3,33 \cdot 10^{-4}$	0,00003	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	B	0,0901
Zerfallskonstante von ^{131}I	λ	10^{-6}	10^{-9}	s^{-1}	B	0,001

9.3.5 Messung des Untergrundes

Die Messung des Untergrundes ergibt eine Untergrundzählrate von

$$r_0 = 0,05 \text{ s}^{-1} \quad (9.52)$$

mit einer Standardunsicherheit von

$$u(r_0) = 10^{-3} \text{ s}^{-1}. \quad (9.53)$$

9.3.6 Berechnung des primären Messergebnisses c_0 mit der Standardunsicherheit $u(c_0)$

Das primäre Messergebnis c_0 ergibt sich mit

$$a = \left(n_g - r_0 t_g + \eta n_0 \left(\exp(-\lambda t_g) - 1 \right) \right) = 26,000 \quad (9.54)$$

und

$$b = \frac{\lambda^2 \exp(\lambda(t_1 + t_g))}{\eta f (1 + \exp(\lambda t_g)(\lambda t_g - 1))} = 1,284 \frac{\text{Bq}}{\text{m}^3} \quad (9.55)$$

zu

$$c_0 = \left(n_g - r_0 t_g + \eta n_0 (\exp(-\lambda t_g) - 1) \right) \frac{\lambda^2 \exp(\lambda(t_1 + t_g))}{\eta f (1 + \exp(\lambda t_g)(\lambda t_g - 1))} = 33,364 \frac{\text{Bq}}{\text{m}^3}. \quad (9.56)$$

Die für die Standardunsicherheit $u(c_0)$ benötigten Sensitivitätskoeffizienten $\partial c_0 / \partial x_i$ ergeben sich zu

$$\frac{\partial c_0}{\partial n_g} = b = 1,284 \frac{\text{Bq}}{\text{m}^3}, \quad (9.57)$$

$$\frac{\partial c_0}{\partial r_0} = -t_g b = -769,935 \frac{\text{Bqs}}{\text{m}^3}, \quad (9.58)$$

$$\frac{\partial c_0}{\partial t_g} = \lambda ab - ab \frac{(\lambda(\lambda t_g - 1) \exp(\lambda t_g) + \lambda \exp(\lambda t_g))}{(1 + \exp(\lambda t_g)(\lambda t_g - 1))} + b(-r_0 - \eta \lambda n_0 \exp(-\lambda t_g)) = -0,175 \frac{\text{Bq}}{\text{m}^3 \text{s}}, \quad (9.59)$$

$$\frac{\partial c_0}{\partial n_0} = \eta (\exp(-\lambda t_g) - 1) b = -9,999 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Bq}}{\text{m}^3}, \quad (9.60)$$

$$\frac{\partial c_0}{\partial \lambda} = -b \frac{\eta t_g n_0}{\exp(\lambda t_g)} + ab(t_1 + t_g) - ab \frac{\lambda t_g \exp(\lambda t_g)}{(1 + \exp(\lambda t_g)(\lambda t_g - 1))} + 2ab = 9998,465 \frac{\text{Bqs}}{\text{m}^3}, \quad (9.61)$$

$$\frac{\partial c_0}{\partial \eta} = b n_0 (\exp(-\lambda t_g) - 1) - \frac{ab}{\eta} = -2568,032 \frac{\text{Bq}^2 \text{s}}{\text{m}^3}, \quad (9.62)$$

$$\frac{\partial c_0}{\partial t_1} = ab \lambda = 3,336 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Bq}}{\text{m}^3 \text{s}}, \quad (9.63)$$

$$\frac{\partial c_0}{\partial f} = -\frac{ab}{f} = -100091,566 \frac{\text{Bqs}}{\text{m}^6}. \quad (9.64)$$

Damit ergibt sich die Standardunsicherheit $u(c_0)$ des Messwerts über

$$\begin{aligned} u^2(c_0) &= \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial c_0}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) \\ &= 108,418 \frac{\text{Bq}^2}{\text{m}^6} \end{aligned} \quad (9.65)$$

zu

$$u(c_0) = 10,412 \frac{\text{Bq}}{\text{m}^3}. \quad (9.66)$$

Die relative Standardunsicherheit beträgt

$$u_{\text{rel}}(c_0) = \frac{u(c_0)}{c_0} = 0,312. \quad (9.67)$$

Tabelle 9.11: Sensitivitätskoeffizienten und Standardunsicherheiten

Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	$\frac{\partial c_0}{\partial x_i}$	Einheit	$\frac{\partial c_0}{\partial x_i} u(x_i)$	Einheit
t_1	100	10	s	$3,34 \cdot 10^{-5}$	Bq s m ⁻³	0,000334	Bq m ⁻³
t_g	600	0,1	s	-0,175	Bq s m ⁻³	-0,0175	Bq m ⁻³
n_g	56	7,483	1	1,2832	Bq s m ⁻³	6,416	Bq m ⁻³
n_0	1	1	1	$-9,99 \cdot 10^{-6}$	Bq s m ⁻³	$-9,99 \cdot 10^{-6}$	Bq m ⁻³
r_0	0,05	0,001	s ⁻¹	-769,94	Bq s m ⁻³	-0,770	Bq m ⁻³
η	$1,3 \cdot 10^{-2}$	0,001	Bq ⁻¹ s ⁻¹	-2568,03	Bq s m ⁻³	-2,568	Bq m ⁻³
f	$3,33 \cdot 10^{-4}$	0,00003	m ³ s ⁻¹	-100091,6	Bq s m ⁻³	-3,003	Bq m ⁻³
λ	10^{-6}	10^{-9}	s ⁻¹	9998,465	Bq s m ⁻³	$9,99 \cdot 10^{-6}$	Bq m ⁻³
c_0	33,364	10,412	Bq m ⁻³				

9.3.7 Berechnung der Standardunsicherheit $\tilde{u}(\tilde{c}_0)$

Als Funktion des wahren Wertes $\tilde{c}_0 = ab = \left(n_g - r_0 t_g + \eta n_0 (\exp(-\lambda t_g) - 1) \right) \frac{\lambda^2 \exp(\lambda(t_1 + t_g))}{\eta f (1 + \exp(\lambda t_g) (\lambda t_g - 1))}$

ergibt sich die Standardunsicherheit $\tilde{u}(\tilde{c}_0)$ mit

$$\begin{aligned}
 n_g &= \frac{\tilde{c}_0 \eta f (1 + \exp(\lambda t_g) (\lambda t_g - 1))}{\lambda^2 \exp(\lambda(t_1 + t_g))} + r_0 t_g - \eta n_0 (\exp(-\lambda t_g) - 1) \\
 &= \frac{\tilde{c}_0}{b} + r_0 t_g - \eta n_0 (\exp(-\lambda t_g) - 1)
 \end{aligned} \tag{9.68}$$

über

$$\begin{aligned}
 \tilde{u}^2(\tilde{c}_0) &= \left(\frac{\partial \tilde{c}_0}{\partial n_g} \right)^2 \left(\frac{\tilde{c}_0 \eta f (1 + \exp(\lambda t_g) (\lambda t_g - 1))}{\lambda^2 \exp(\lambda(t_1 + t_g))} + r_0 t_g - \eta n_0 (\exp(-\lambda t_g) - 1) \right) \\
 &+ \left(\frac{\partial \tilde{c}_0}{\partial r_0} u(r_0) \right)^2 + \left(\frac{\partial \tilde{c}_0}{\partial n_0} u(n_0) \right)^2 + \left(\frac{\partial \tilde{c}_0}{\partial t_g} u(t_g) \right)^2 \\
 &+ \left(\frac{\partial \tilde{c}_0}{\partial \lambda} u(\lambda) \right)^2 + \left(\frac{\partial \tilde{c}_0}{\partial \eta} u(\eta) \right)^2 + \left(\frac{\partial \tilde{c}_0}{\partial t_1} u(t_1) \right)^2 + \left(\frac{\partial \tilde{c}_0}{\partial f} u(f) \right)^2 \\
 &= b^2 \left(\frac{\tilde{c}_0}{b} + r_0 t_g - \eta n_0 (\exp(-\lambda t_g) - 1) \right) + t_g^2 b^2 u^2(r_0) + \eta^2 (\exp(-\lambda t_g) - 1)^2 b^2 u^2(n_0) \\
 &+ \left(\lambda \tilde{c}_0 - \tilde{c}_0 \frac{(\lambda (\lambda t_g - 1) \exp(\lambda t_g) + \lambda \exp(\lambda t_g))}{(1 + \exp(\lambda t_g) (\lambda t_g - 1))} + b(-r_0 - \eta \lambda n_0 \exp(-\lambda t_g)) \right)^2 u^2(t_g) \\
 &+ \left(-\frac{\eta t_g n_0 b}{\exp(\lambda t_g)} + \tilde{c}_0 (t_1 + t_g) - \frac{\tilde{c}_0 \lambda t_g^2 \exp(\lambda t_g)}{(1 + \exp(\lambda t_g) (\lambda t_g - 1))} + \frac{2\tilde{c}_0}{\lambda} \right)^2 u^2(\lambda) \\
 &+ \left(n_0 (\exp(-\lambda t_g) - 1) b - \frac{\tilde{c}_0}{\eta} \right)^2 u^2(\eta) + \lambda^2 c_0^2 u^2(t_1) + \frac{c_0^2}{f^2} u^2(f). \tag{9.69}
 \end{aligned}$$

9.3.8 Berechnung der Erkennungsgrenze c_0^*

Für $\alpha = 0,05$ beträgt das Quantil $k_{1-\alpha} = 1,645$ der standardisierten Normalverteilung $\Phi(k_{1-\alpha})$. Damit ergibt sich eine Erkennungsgrenze für die Aktivität von

$$c_0^* = k_{1-\alpha} \tilde{u}(0) = 11,630 \frac{\text{Bq}}{\text{m}^3}. \tag{9.70}$$

Das primäre Messergebnis c_0 liegt über der Erkennungsgrenze c_0^* .

9.3.9 Berechnung der Nachweisgrenze $c_0^\#$

Für $\beta = 0,05$ beträgt $k_{1-\beta} = 1,645$. Damit ergibt sich eine iterativ berechnete Nachweisgrenze von

$$c_0^\# = c_0^* + k_{1-\beta} \tilde{u}(c_0^\#) = 27,786 \frac{\text{Bq}}{\text{m}^3}. \tag{9.71}$$

Der Richtwert c_r liegt über der Nachweisgrenze $c_0^\#$.

9.3.10 Berechnung der unteren und oberen Vertrauensgrenzen c_0^{\triangleleft} und c_0^{\triangleright}

Da das primäre Messergebnis c_0 über der Erkennungsgrenze c_0^* liegt, werden die Vertrauensgrenzen berechnet. Als untere und obere Vertrauensgrenze ergeben sich

$$c_0^{\triangleleft} = c_0 - k_p u(c_0) = 13,072 \frac{\text{Bq}}{\text{m}^3} \tag{9.72}$$

und
$$c_0^{\triangleright} = c_0 + k_q u(c_0) = 53,775 \frac{\text{Bq}}{\text{m}^3}. \tag{9.73}$$

Die Quantile betragen dabei $k_p = 1,949$ und $k_q = 1,960$ mit den Wahrscheinlichkeiten $p = \kappa(1 - \gamma/2) = 0,974$ und $q = 1 - \kappa\gamma/2 = 0,975$ und dem Wert der standardisierten Normalverteilung $\kappa = \Phi(c_0 / u(c_0)) = 0,999$.

9.3.11 Berechnung des besten Schätzwertes \hat{c}_0 mit der Standardunsicherheit $u(\hat{c}_0)$

Als bester Schätzwert \hat{c}_0 für die Aktivitätskonzentration im Fortluftstrom ergibt sich

$$\hat{c}_0 = c_0 + \frac{u(c_0) \cdot \exp\left(-c_0^2 / (2u^2(c_0))\right)}{\kappa\sqrt{2\pi}} = 33,388 \frac{\text{Bq}}{\text{m}^3}. \tag{9.74}$$

Die zugehörige Standardunsicherheit beträgt

$$u(\hat{c}_0) = \sqrt{u^2(c_0) - (\hat{c}_0 - c_0)\hat{c}_0} = 10,373 \frac{\text{Bq}}{\text{m}^3}. \tag{9.75}$$

9.3.12 Dokumentation

Tabelle 9.12: Vorgaben

Vorgewählte Parameter		Einheit	Berechnete Parameter					
α	0,05	1	$k_{1-\alpha}$	1,645	$c_0 / u(c_0)$	3,204	$p(\kappa)$	0,975
β	0,05	1	$k_{1-\beta}$	1,645	$\Phi(c_0 / u(c_0))$	0,999	$q(\kappa)$	0,975
γ	0,05	1	$k_{1-\gamma/2}$	1,960			k_p	1,960
c_r	40	Bq m ⁻³					k_q	1,960

Tabelle 9.13: Auswertung der Messung

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	Typ	$u_{\text{rel}}(x_i)$
Transportzeit zwischen Probenahmesonde und Messkammer	t_1	100	10	s	B	0,1
Messzeit	t_g	600	0,1	s	B	0,000167
Anzahl der Bruttoimpulse	n_g	56	7,483	1	A	0,134
Anzahl der Atome auf dem Filter zu Beginn	n_0	1	1	1	B	1
Untergrundzählrate	r_0	0,05	0,001	s^{-1}	A	0,02
Wirkungsgrad des Messsystems	η	$1,3 \cdot 10^{-2}$	0,001	$\text{Bq}^{-1} \text{s}^{-1}$	B	0,0769
Luftfluss durch den Filter	f	$3,33 \cdot 10^{-4}$	0,00003	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	B	0,0901
Zerfallskonstante von ^{131}I	λ	10^{-6}	10^{-9}	s^{-1}	B	0,001
Aktivitätskonzentration im Fortluftstrom	c_0	33,364	10,412	Bqm^{-3}		0,312

Tabelle 9.14: Ergebnis und charakteristische Grenzen

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	$u_{\text{rel}}(x_i)$
Aktivitätskonzentration im Fortluftstrom	c_0	33,364	10,412	Bqm^{-3}	0,312
Erkennungsgrenze	c_0^*	11,630		Bqm^{-3}	
Nachweisgrenze	$c_0^\#$	27,786		Bqm^{-3}	
Untere Vertrauensgrenze	c_0^\triangleleft	13,072		Bqm^{-3}	
Obere Vertrauensgrenze	c_0^\triangleright	53,775		Bqm^{-3}	
Bester Schätzwert	\hat{c}_0	33,388	10,373	Bqm^{-3}	0,311

9.3.13 Beurteilung

Das primäre Messergebnis c_0 liegt über der Erkennungsgrenze c_0^* . Es wurde eine Aktivitätskonzentration von ^{131}I im Fortluftstrom erkannt.

Das Richtwert $c_r = 40 \text{ Bqm}^{-3}$ liegt über der Nachweisgrenze $c_0^\# = 32,942 \text{ Bqm}^{-3}$. Das Messverfahren ist als Nachweisverfahren für den Messzweck geeignet.

10 Radiometrische Kaliumbestimmung

Dieses Kapitel behandelt einen Versuch, bestimmt für ein Fortgeschrittenenpraktikum am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz. In Abschnitt 10.1 wird die statistische Reinheit eines Messplatzes mit einem χ^2 -Test überprüft.

In Abschnitt 10.2 erfolgt eine Kalibrierung durch Messung von fünf verschiedenen KCL-Lösungen mit einer anschließenden Ermittlung der Kaliumkonzentration von zwei unbekanntem KCL-Lösungen. Der Kalibrierfaktor wird bei diesem Beispiel über eine Ausgleichsgeradenrechnung nach der Gaußschen Methode der kleinsten Quadrate ermittelt. In diesem Kapitel werden für die unbekanntem Kaliumkonzentrationen die Standardunsicherheiten nach GUM und die charakteristischen Grenzen nach DIN ISO 11929 berechnet.

10.1 Prüfung der statistischen Reinheit des Messplatzes

10.1.1 Einleitung

Ein Messplatz mit einem Geiger-Müller-Zählrohr im Ratemeterbetrieb ist vor Beginn der Messung (Abschnitt 10.2) auf statistische Reinheit zu überprüfen.

10.1.2 Aufgabenstellung

Zur Überprüfung der statistischen Reinheit des Messplatzes werden 100 Messungen an einem ^{90}Sr -Präparat durchgeführt. Anschließend werden die Messwerte in 10 Klassen aufgeteilt und ihre Verteilung graphisch aufgetragen. Ob eine Poissonverteilung vorliegt, wird mit einem χ^2 -Test überprüft.

10.1.3 Modell der Auswertung

Mittels χ^2 -Test wird geprüft, ob die Messwerte r_i mit einer Poissonverteilung $f_0(x) = \frac{\mu^x e^{-\mu}}{x!}$ verträglich sind. Dazu wird

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(r_i - \mu)^2}{\mu} \quad \text{mit} \quad \mu = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n r_i \quad (10.1)$$

berechnet. Es sind dabei:

r_i Zählraten, $i = 1, \dots, n$,

n Anzahl der gemessenen Zählraten,
 $\mu = \text{Var}(r) = E(r)$ Mittelwert, Varianz, Erwartungswert.

Mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit δ wird eine Poissonverteilung angenommen, wenn gilt:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(r_i - \mu)^2}{\mu} < \chi^2(1 - \delta; n - 1). \quad (10.2)$$

10.1.4 Vorbereitung der Eingangsdaten sowie Vorgaben

Tabelle 10.1: Sortierte Messwerte (in Impulse pro Minute)

1537,55	1585,04	1599,87	1610,80	1616,31	1624,39	1634,57	1653,53	1671,48
1542,48	1591,31	1601,79	1610,81	1617,11	1624,74	1637,84	1653,66	1679,44
1557,47	1591,79	1602,06	1611,41	1617,20	1625,44	1638,53	1653,81	1683,43
1570,44	1592,91	1603,00	1611,62	1617,74	1626,56	1638,74	1653,91	1683,75
1572,55	1593,24	1603,71	1612,60	1618,32	1627,60	1640,96	1655,57	
1573,59	1594,99	1606,34	1612,92	1618,39	1628,21	1641,31	1656,33	
1575,24	1595,08	1607,09	1613,34	1618,45	1628,24	1643,40	1660,34	
1579,59	1595,73	1607,29	1614,74	1620,47	1628,84	1643,46	1660,72	
1579,69	1597,17	1607,50	1614,77	1620,72	1629,98	1643,59	1660,85	
1581,73	1597,46	1609,03	1614,82	1622,28	1632,38	1646,31	1665,10	
1581,89	1597,88	1609,53	1615,61	1623,10	1632,62	1649,04	1665,98	
1583,98	1599,29	1609,70	1615,80	1623,52	1634,29	1651,09	1670,50	

Die $n = 100$ Messwerte aus Tabelle 10.1 werden nach der Anzahl der Impulse pro Minute in $m = 10$ Klassen aufgeteilt. Es ergibt sich ein Mittelwert von

$$\mu = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n r_i = 1619,08 \text{ min}^{-1} \quad (10.3)$$

bei einer Messzeit von $t = 600 \text{ s}$ und einer Zeitkonstanten von $\tau = 60 \text{ s}$. Die Standardabweichung beträgt

$$\sigma = \sqrt{\frac{\mu}{2\tau}} = 28,452. \quad (10.4)$$

In Abbildung 10.1 werden die Anzahl der Messwerte pro Klasse gegen die Impulse pro Minute aufgetragen, in Abbildung 10.2 die kumulierte Anzahl der Werte gegen die Impulse pro Minute. In Abbildung 10.3 sind die gemessenen Werte gegen die hypothetischen Werte der Normalverteilung aufgetragen.

Die Abbildungen der Verteilungen legen einen Test auf Poissonverteilung nahe. Als Fehlerwahrscheinlichkeit für den χ^2 -Test wird $\delta = 0,05$ gewählt. Es ergibt sich ein Vergleichswert von $\chi^2(1 - 0,95; 99) = 123,23$.

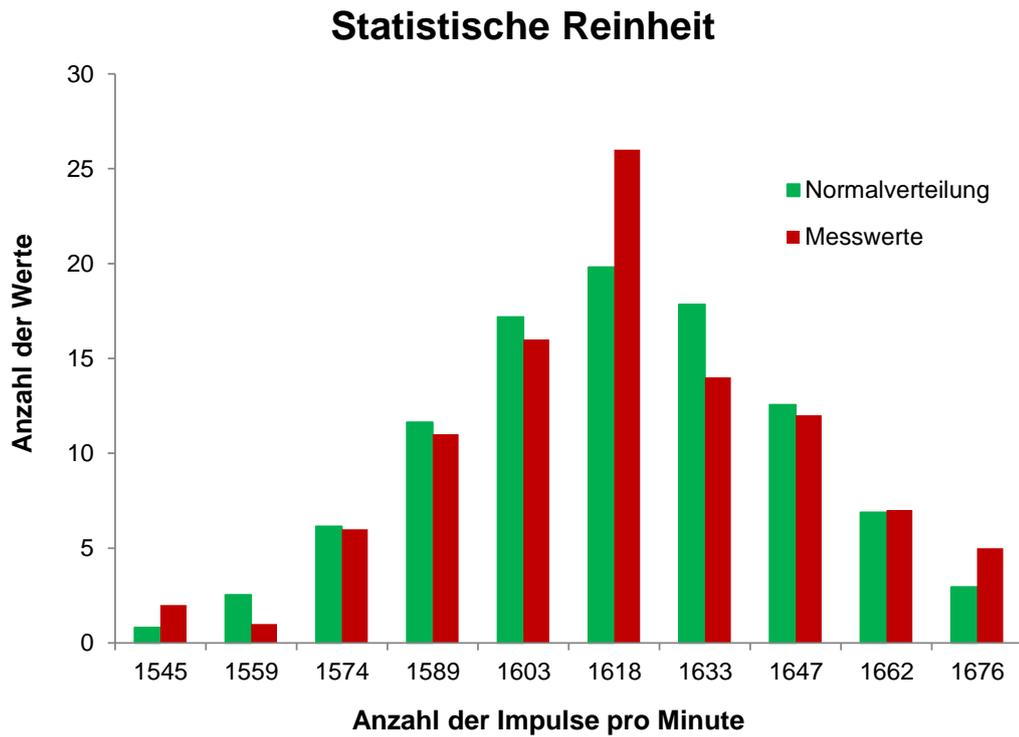


Abbildung 10.1: Messwerte pro Klasse aufgetragen gegen die Impulse pro Minute

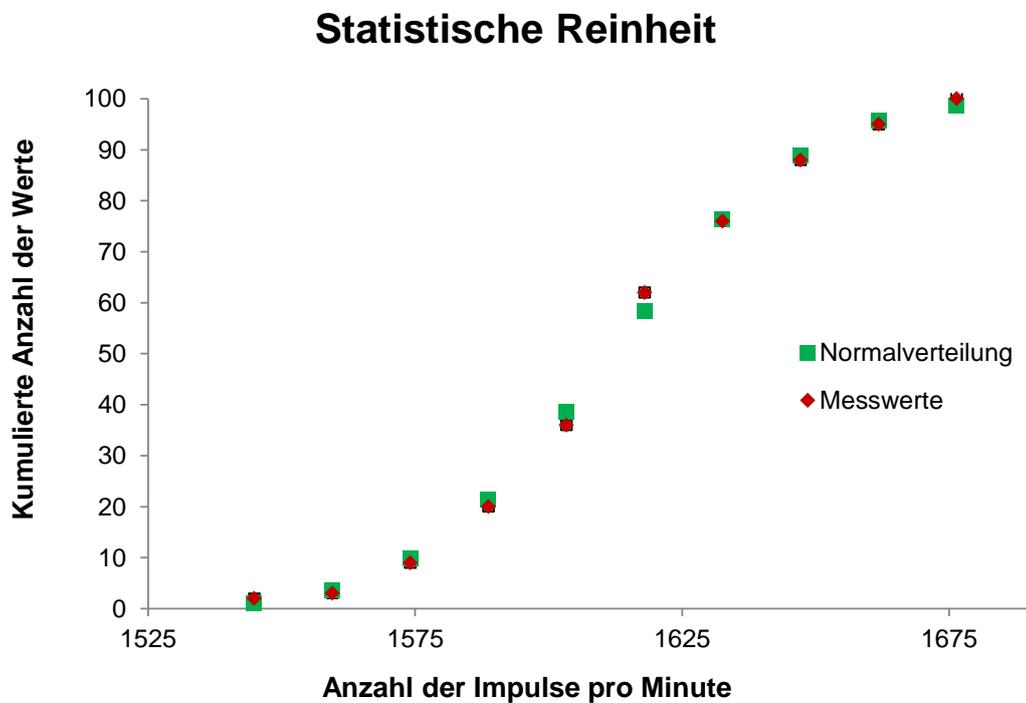


Abbildung 10.2: Kumulierte Anzahl der Werte aufgetragen gegen die Impulse pro Minute

Statistische Reinheit

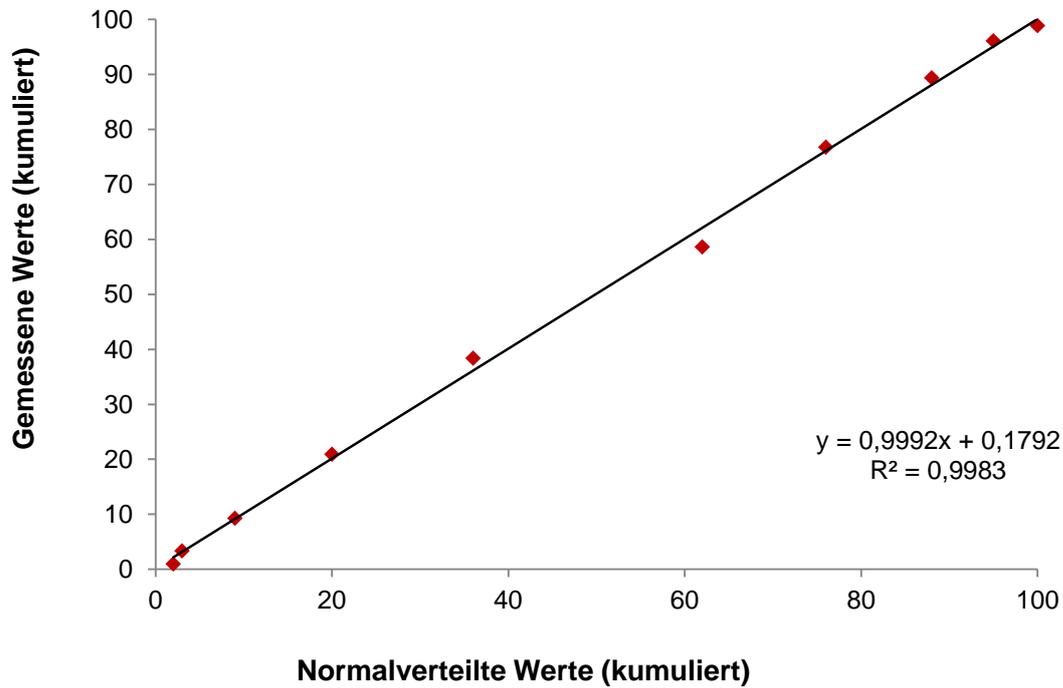


Abbildung 10.3: Messwerte kumuliert aufgetragen gegen hypothetischen Werte der Verteilungsfunktion

10.1.5 Auswertung der Messung

Mit den Messwerten ergibt sich

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^n \frac{(r_j - \mu)^2}{\mu} = 52,28. \quad (10.5)$$

Bei einem Vergleich mit dem Tabellenwert zeigt sich

$$\sum_{j=1}^n \frac{(r_j - \mu)^2}{\mu} < \chi^2(1 - \delta; n - 1) \quad (10.6)$$

$$52,28 < 123,23.$$

Die Messwerte entsprechen somit einer Poissonverteilung und der Messplatz ist statistisch rein.

10.1.6 Dokumentation

Tabelle 10.2: Ergebnisdokumentation

Intervalle [min ⁻¹]		Messwerte pro Intervall		Verteilungsfunktion		χ^2 -Test
von	bis	Anzahl der Werte	kumuliert	Normalverteilung	kumuliert	
1537,55	1552,17	2	2	0,73	0,93	2,235
1552,18	1566,79	1	3	2,37	3,30	0,791
1566,80	1581,41	6	9	5,97	9,27	0,000
1581,42	1596,03	11	20	11,61	20,89	0,032
1596,04	1610,65	16	36	17,45	38,35	0,120
1610,66	1625,27	26	62	20,25	58,61	1,635
1625,28	1639,89	14	76	18,15	76,77	0,949
1639,90	1654,51	12	88	12,57	89,35	0,025
1654,52	1669,13	7	95	6,72	96,07	0,012
1669,14	1683,75	5	100	2,77	98,85	1,785
		Summen	100			
				98,57	100,00	7,584

10.2 Kalibrierung durch Messung von fünf verschiedenen KCl-Lösungen und Bestimmung der Kaliumkonzentration von zwei unbekanntem KCl-Lösungen

10.2.1 Einleitung

An dem bereits auf statistische Reinheit überprüften Messplatz (Abschnitt 10.1) wird mit einem Geiger-Müller-Zählrohr im Ratemeterbetrieb die Kaliumkonzentration zweier unbekannter KCl-Lösungen bestimmt.

10.2.2 Aufgabenstellung

Nach Messung mehrerer Zählraten bei bekannten Kaliumkonzentrationen der KCl-Lösungen wird durch eine Anpassungsrechnung mit Matrizen gemäß [DIN 2011], Anhang C.5, eine lineare Kalibrierfunktion für die Berechnung der unbekanntem KCl-Lösungen ermittelt. Durch einen χ^2 -Test wird die Verträglichkeit der Kalibrierfunktion mit den Daten überprüft. Mit der Kalibrierfunktion werden anschließend die Kaliumkonzentrationen von zwei unbekanntem KCl-Lösungen berechnet.

Die Standardunsicherheiten werden nach GUM [JCGM 2008a] berechnet. Die charakteristischen Grenzen werden nach DIN ISO 11929 [DIN 2011] für die zwei unbekanntem Kaliumkonzentrationen angegeben.

Es wird geprüft, ob das primäre Messergebnis über der Erkennungsgrenze liegt und eine Kaliumkonzentration erkannt wird.

Der Richtwert von $c_r = 55 \text{ g L}^{-1}$ wird mit der Nachweisgrenze verglichen, um zu prüfen, ob das Messverfahren für den Messzweck geeignet ist.

10.2.3 Modell der Auswertung und Standardunsicherheit

Das Modell der Auswertung

$$C_i = (R_i - B) \frac{1}{M} \quad (10.7)$$

liefert die Messgröße C_i , der Kaliumkonzentration der unbekanntem KCl-Lösungen. Dabei sind:

$R_i, r_i, i = 0, \dots, 4$	Zählraten der bekannten Standardlösungen [s^{-1}],
$R_i, r_i, i = 5, 6$	Zählraten der unbekanntem Standardlösungen [s^{-1}],
$C_i, c_i, i = 0, \dots, 4$	Kaliumkonzentrationen der bekannten Standardlösungen [g L^{-1}],
$C_i, c_i, i = 5, 6$	Kaliumkonzentrationen der unbekanntem Standardlösungen [g L^{-1}],
$C_{p,i}, c_{p,i}$	prozentuale Kaliumkonzentrationen der Standardlösungen,
M, m	Parameter zur Berechnung der unbekanntem KCl-Lösung,
B, b	Parameter zur Berechnung der unbekanntem KCl-Lösung,
T, τ	Zeitkonstante bei der Messung der Zählraten [s],
t	Messzeit [s],
V, v	Volumen der KCl-H ₂ O-Lösungen [L],
M_K, m_K	molare Massen von Kalium [g mol^{-1}],
$M_{\text{KCl}}, m_{\text{KCl}}$	molare Massen von KCl [g mol^{-1}],
$\rho_{\text{KCl}/\text{H}_2\text{O}}, \rho_{\text{KCl}/\text{H}_2\text{O}}$	Dichte der KCl-H ₂ O-Lösungen [g L^{-1}],
X, x	Spaltenmatrix der $R_i, r_i, i = 0, \dots, 4$ [s^{-1}],
Z, z	Spaltenmatrix der Raten z_i , angepasste Werte für r_i ,
$c_{r_i}, i = 5, 6$	über die gemessene Zählrate berechnete Kaliumkonzentration der unbekanntem Standardlösung [g L^{-1}],
$c_{z_i}, i = 5, 6$	über die angepasste Kalibrierfunktion berechnete Kaliumkonzentration der unbekanntem Standardlösung [g L^{-1}],
A	Koeffizientenmatrix mit den Elementen A_{ik} ,
Y, y	Spaltenmatrix der Parameter M, m und B, b ,
U_x	Unsicherheitsmatrix von X ,
U_y	Unsicherheitsmatrix von Y ,
U_z	Unsicherheitsmatrix von Z ,
$u(x)$	zugehörige Standardunsicherheit zum Wert x .

Es ergeben sich für die Messgrößen C_i die Messwerte

$$c_i = (r_i - b) \frac{1}{m}. \quad (10.8)$$

Die Standardunsicherheiten $u(c_i)$ lassen sich berechnen über

$$\begin{aligned} u^2(c(c_{r,i}, c_{z,i})) &= \left(\frac{\partial c_{r,i}}{\partial r_i} \right)^2 u^2(r_i) + \left(\frac{\partial c_{z,i}}{\partial z_i} \right)^2 u^2(z_i) \\ &= \frac{1}{m^2} \left(\frac{r_i}{2\tau} + u_{z_i} \right)^2 \end{aligned} \quad (10.9)$$

mit den berechneten Kaliumkonzentrationen der unbekanntem Standardlösungen

$$c_{r,i} = \frac{r_i - b}{m} \quad (10.10)$$

und
$$c_{z,i} = \frac{z_i - b}{m}. \quad (10.11)$$

10.2.4 Vorbereitung der Eingangsdaten sowie Vorgaben

Die Wahrscheinlichkeiten der Entscheidungsfehler werden mit $\alpha = \beta = 5\%$ und das Vertrauensniveau mit $1 - \gamma = 95\%$ vorgegeben.

Die prozentualen Angaben der Kaliumkonzentrationen $c_{p,i}$ der KCl-Lösungen lassen sich in Kaliumkonzentrationen in gL^{-1} umrechnen über die Gleichung

$$c_i = c_{p,i} \cdot v \cdot \rho_{\text{KCl}/\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{m_{\text{K}}}{m_{\text{KCl}}}. \quad (10.12)$$

Die Werte dazu sowie weitere Daten befinden sich in Tabelle 10.3.

Die Ermittlung der Parameter A und B geschieht mittels der Gauß'schen Methode der kleinsten Quadrate durch eine Anpassung einer Kalibriergeraden (s. Abschnitt 10.2.5).

Die Standardunsicherheiten des Volumens, der molaren Massen, der Dichte, der Messzeiten und Zeitkonstanten und damit der Kaliumkonzentration der Standardlösungen werden vernachlässigt.

Tabelle 10.3: Eingabewerte und Standardunsicherheit

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	Typ
H ₂ O destilliert	c_0	0		g L ⁻¹	
KCl-Konzentration 5%	c_1	29,791		g L ⁻¹	
KCl-Konzentration 10%	c_2	59,581		g L ⁻¹	
KCl-Konzentration 15%	c_3	89,372		g L ⁻¹	
KCl-Konzentration 20%	c_4	119,163		g L ⁻¹	
Volumen der KCl-H ₂ O-Lösungen	v	1		L	
Molare Masse von Kalium	m_K	39,134		g mol ⁻¹	
Molare Masse von KCl	m_{KCl}	74,55		g mol ⁻¹	
Dichte der KCl-H ₂ O-Lösungen	ρ_{KCl/H_2O}	1135		g L ⁻¹	
Nulleffektzählrate	r_0	0,634	0,0727	s ⁻¹	A
Bruttozählrate der 5%-KCl-Lösung	r_1	0,922	0,0876	s ⁻¹	A
Bruttozählrate der 10%-KCl-Lösung	r_2	1,0282	0,0926	s ⁻¹	A
Bruttozählrate der 15%-KCl-Lösung	r_3	1,375	0,107	s ⁻¹	A
Bruttozählrate der 20%-KCl-Lösung	r_4	1,516	0,112	s ⁻¹	A
Bruttozählrate der ersten unbekannt-KCl-Lösung	r_5	1,062	0,0941	s ⁻¹	A
Bruttozählrate der zweiten unbekannt-KCl-Lösung	r_6	1,233	0,101	s ⁻¹	A
Messzeiten	t	600		s	
Zeitkonstante	τ	60		s	

10.2.5 Anpassung der Kalibriergeraden

Für die Berechnung der primären Messergebnisse $c_i = (r_i - b)m^{-1}$, die Kaliumkonzentrationen der unbekannt-KCl-Lösungen, werden zunächst die Parameter m und b ermittelt.

Die Verteilung der Messpunkte in einem (x,y)-Diagramm mit der Nettozählrate auf der y-Achse und der Kaliumkonzentration auf der x-Achse, wie in Abbildung 10.4 dargestellt, legt dafür das lineare Modell

$$r_i = c_i m + b \quad (10.13)$$

nahe. Mittels der Gauß'schen Methode der kleinsten Quadrate werden die Parameter m und b der Geradengleichung über die Bedingung

$$\chi_{\min}^2 = \mathbf{x}^T \mathbf{U}_x^{-1}(\mathbf{x})(\mathbf{x} - \mathbf{z}) \quad (10.14)$$

bestimmt. Dabei gilt

$$\mathbf{x} = \mathbf{A}\mathbf{y} \quad (10.15)$$

mit

$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} r_0 \\ r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ r_4 \end{pmatrix}, \quad (10.16)$$

$$\mathbf{U}_x = \frac{1}{2\tau} \begin{pmatrix} r_0 & & & & \\ & r_1 & & 0 & \\ & & r_2 & & \\ & 0 & & r_3 & \\ & & & & r_4 \end{pmatrix}, \quad (10.17)$$

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} c_0 & 1 \\ c_1 & 1 \\ c_2 & 1 \\ c_3 & 1 \\ c_4 & 1 \end{pmatrix}, \quad (10.18)$$

$$\mathbf{y} = \begin{pmatrix} m \\ b \end{pmatrix}. \quad (10.19)$$

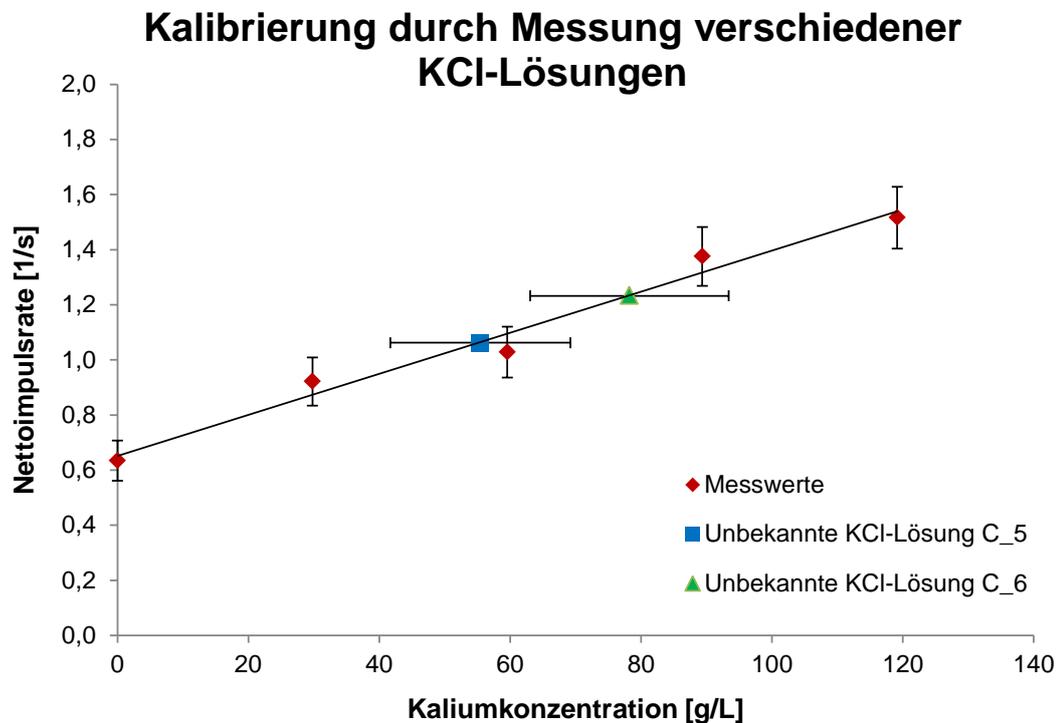


Abbildung 10.4: Kalibrierfunktion mit den Messwerten und den Standardunsicherheiten

Es ergeben sich mit der Unsicherheitsmatrix

$$\begin{aligned}
 U_y &= \left(A^T U_x^{-1}(x) A \right)^{-1} \\
 &= \frac{1}{2\tau \left(\sum_{i=0}^m \frac{1}{r_i} \sum_{i=0}^m \frac{c_i^2}{r_i} - \left(\sum_{i=0}^m \frac{c_i}{r_i} \right)^2 \right)} \begin{pmatrix} \sum_{i=0}^m \frac{1}{r_i} & -\sum_{i=0}^m \frac{c_i}{r_i} \\ -\sum_{i=0}^m \frac{c_i}{r_i} & \sum_{i=0}^m \frac{c_i^2}{r_i} \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} 9,581 \cdot 10^{-7} \frac{\text{L}^2}{\text{g}^2 \text{s}^2} & -4,462 \cdot 10^{-5} \frac{\text{L}}{\text{g}} \\ -4,462 \cdot 10^{-5} \frac{\text{L}}{\text{g}} & 3,738 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{s}^2} \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{10.20}$$

die Parameter $y = \begin{pmatrix} m \\ b \end{pmatrix}$ zu

$$\begin{aligned}
 y &= U_y A^T U_x^{-1}(x) x \\
 &= \frac{1}{\sum_{i=0}^m \frac{1}{r_i} \sum_{i=0}^m \frac{c_i^2}{r_i} - \left(\sum_{i=0}^m \frac{c_i}{r_i} \right)^2} \begin{pmatrix} \sum_{i=0}^m c_i \sum_{i=0}^m \frac{1}{r_i} - m \sum_{i=0}^m \frac{c_i}{r_i} \\ -\sum_{i=0}^m c_i \sum_{i=0}^m \frac{c_i}{r_i} + m \sum_{i=0}^m \frac{c_i^2}{r_i} \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} 0,00748 \frac{\text{L}}{\text{g s}} \\ 0,647 \frac{1}{\text{s}} \end{pmatrix}.
 \end{aligned} \tag{10.21}$$

Ein χ^2 -Test für die Überprüfung der Verträglichkeit von Modell und Daten ergibt mit den angepassten Raten

$$z = Ay = \begin{pmatrix} 0,647 \text{ s}^{-1} \\ 0,870 \text{ s}^{-1} \\ 1,093 \text{ s}^{-1} \\ 1,316 \text{ s}^{-1} \\ 1,539 \text{ s}^{-1} \end{pmatrix} \tag{10.22}$$

und

$$\chi_{\min}^2 = x^T U_x^{-1}(x) (x - z) = 1,214, \tag{10.23}$$

dass mit der Fehlerwahrscheinlichkeit von $\delta = 0,05$, $m = 5$ Schätzwerten und $n = 1$ Nebenbedingungen die Bedingung

$$\chi_s^2 = \frac{|\chi_{\min}^2 - (m - n)|}{\sqrt{2(m - n)}} \leq k_{1-\delta/2} \tag{10.24}$$

erfüllt ist mit

$$0,985 < 1,960. \quad (10.25)$$

Somit ist das Modell eines linearen Zusammenhangs mit den Daten verträglich.

10.2.6 Berechnung des primären Messergebnisses c_i mit der Standardunsicherheit $u(c_i)$

Die primären Messergebnisse $c_i = (r_i - b)m^{-1}$, die Kaliumkonzentrationen der unbekanntem KCl-Lösungen, lassen sich über eine Ausgleichsrechnung ermitteln. Dazu werden für die bekannten Kaliumkonzentrationen c_i ($i = 0, \dots, 4$) angepasste Raten z_i bestimmt:

$$z = \mathbf{A}y. \quad (10.26)$$

Die ausgeglichenen Raten z_i liegen auf einer Geraden:

$$z_i = c_{z_i}m + b. \quad (10.27)$$

Damit ergeben sich die unbekanntem Kaliumkonzentrationen c_i ($i = 5, 6$) mit den gemessenen Zählraten r_i ($i = 5, 6$) über eine lineare Funktion $c(c_z, c_r)$ gemäß

$$c_{r_i} = \frac{r_i - b}{m} \quad (10.28)$$

und

$$c_{z_i} = \frac{z_i - b}{m} \quad (10.29)$$

zu

$$c_5 = 55,457 \frac{\text{g}}{\text{L}} \quad (10.30)$$

und

$$c_6 = 78,235 \frac{\text{g}}{\text{L}}. \quad (10.31)$$

Mit den Matrizen

$$\mathbf{A}_5 = (c_5 \quad 1) = \left(55,457 \frac{\text{g}}{\text{L}} \quad 1 \right) \quad (10.32)$$

und

$$\mathbf{A}_6 = (c_6 \quad 1) = \left(78,235 \frac{\text{g}}{\text{L}} \quad 1 \right) \quad (10.33)$$

ergibt sich die Unsicherheitsmatrizen für die angepassten Raten z_i ($i = 5, 6$) der Ausgleichsgeradenrechnung über:

$$\begin{aligned}
U_{z,5} &= A_5 U_y A_5^T \\
&= \frac{c_5^2 \sum_{i=0}^m \frac{1}{r_i} - 2c_5 \sum_{i=0}^m \frac{c_i}{r_i} + \sum_{i=0}^m \frac{c_i^2}{r_i}}{2\tau \left(\sum_{i=0}^m \frac{1}{r_i} \sum_{i=0}^m \frac{c_i^2}{r_i} - \left(\sum_{i=0}^m \frac{c_i}{r_i} \right)^2 \right)} \\
&= 0,00174 \frac{1}{s^2},
\end{aligned} \tag{10.34}$$

$$\begin{aligned}
U_{z,6} &= A_6 U_y A_6^T \\
&= \frac{c_6^2 \sum_{i=0}^m \frac{1}{r_i} - 2c_6 \sum_{i=0}^m \frac{c_i}{r_i} + \sum_{i=0}^m \frac{c_i^2}{r_i}}{2\tau \left(\sum_{i=0}^m \frac{1}{r_i} \sum_{i=0}^m \frac{c_i^2}{r_i} - \left(\sum_{i=0}^m \frac{c_i}{r_i} \right)^2 \right)} \\
&= 0,00262 \frac{1}{s^2}.
\end{aligned} \tag{10.35}$$

Dadurch ergeben sich die Standardunsicherheiten $u(c_i) = \sqrt{u^2(c(c_{r,i}, c_{z,i}))}$ der unbekanntenen Kaliumkonzentrationen c_i ($i = 5, 6$) über

$$u^2(c(c_{r,i}, c_{z,i})) = \left(\frac{\partial c_{r_i}}{\partial r_i} \right)^2 u^2(r_i) + \left(\frac{\partial c_{z_i}}{\partial z_i} \right)^2 U_{z_i} \tag{10.36}$$

zu

$$u(c_5) = u(c(c_{r,5}, c_{z,5})) = \sqrt{\frac{1}{m^2} \left(\frac{r_5}{2\tau} + U_{z,5} \right)} = 13,760 \frac{\text{g}}{\text{L}} \tag{10.37}$$

und

$$u(c_6) = u(c(c_{r,6}, c_{z,6})) = \sqrt{\frac{1}{m^2} \left(\frac{r_6}{2\tau} + U_{z,6} \right)} = 15,183 \frac{\text{g}}{\text{L}}. \tag{10.38}$$

10.2.7 Berechnung der Standardunsicherheit $\tilde{u}(\tilde{c})$

Es ergibt sich die Standardunsicherheit $\tilde{u}(\tilde{c})$ als Funktion des wahren Wertes $\tilde{c} = (r_g - b)m^{-1}$ mit $r = \tilde{c}m + b$ über

$$\begin{aligned}
\tilde{u}^2(\tilde{c}) &= \left(\frac{\partial c_r}{\partial r} \right)^2 u^2(r) + \left(\frac{\partial c_z}{\partial z} \right)^2 U_z \\
&= \frac{\tilde{c}}{2m\tau} + \frac{b}{2m^2\tau} + \frac{\tilde{c}^2 \sum_{i=0}^m \frac{1}{r_i} - 2\tilde{c} \sum_{i=0}^m \frac{c_i}{r_i} + \sum_{i=0}^m \frac{c_i^2}{r_i}}{2m^2\tau \left(\sum_{i=0}^m \frac{1}{r_i} \sum_{i=0}^m \frac{c_i^2}{r_i} - \left(\sum_{i=0}^m \frac{c_i}{r_i} \right)^2 \right)}.
\end{aligned} \tag{10.39}$$

10.2.8 Berechnung der Erkennungsgrenze c^*

Für $\alpha = 0,05$ beträgt das Quantil $k_{1-\alpha} = 1,645$ der standardisierten Normalverteilung $\Phi(k_{1-\alpha})$. Damit ergibt sich eine Erkennungsgrenze für die beiden unbekanntem KCl-Lösungen von

$$\begin{aligned}
 c^* &= k_{1-\alpha} \tilde{u}(0) \\
 &= k_{1-\alpha} \cdot \sqrt{\frac{b}{2m^2\tau} + \frac{\sum_{i=0}^m \frac{c_i^2}{r_i}}{2m^2\tau \left(\sum_{i=0}^m \frac{1}{r_i} \sum_{i=0}^m \frac{c_i^2}{r_i} - \left(\sum_{i=0}^m \frac{c_i}{r_i} \right)^2 \right)}} \\
 &= 21,021 \frac{\text{g}}{\text{L}}.
 \end{aligned} \tag{10.40}$$

Die primären Messergebnisse c_5 und c_6 liegen über der Erkennungsgrenze c^* .

10.2.9 Berechnung der Nachweisgrenze $c^\#$

Für $\beta = 0,05$ beträgt $k_{1-\beta} = 1,645$. Damit ergibt sich eine iterativ berechnete Nachweisgrenze von

$$\begin{aligned}
 c^\# &= c^* + k_{1-\beta} \tilde{u}(c^\#) \\
 &= c^* + k_{1-\beta} \cdot \sqrt{\frac{c^\#}{2m\tau} + \frac{b}{2m^2\tau} + \frac{c^{\#2} \sum_{i=0}^m \frac{1}{r_i} - 2c^\# \sum_{i=0}^m \frac{c_i}{r_i} + \sum_{i=0}^m \frac{c_i^2}{r_i}}{2m^2\tau \left(\sum_{i=0}^m \frac{1}{r_i} \sum_{i=0}^m \frac{c_i^2}{r_i} - \left(\sum_{i=0}^m \frac{c_i}{r_i} \right)^2 \right)}} \\
 &= 42,721 \frac{\text{g}}{\text{L}}.
 \end{aligned} \tag{10.41}$$

Der Richtwert c_r liegt über der Nachweisgrenze $c^\#$.

10.2.10 Berechnung der unteren und oberen Vertrauensgrenze c^\triangleleft und c^\triangleright

Da die primären Messergebnisse c_i über der Erkennungsgrenze c^* liegen, werden die Vertrauensgrenzen berechnet. Als untere und obere Vertrauensgrenze ergeben sich für die erste KCl-Lösung

$$\begin{aligned}
 c_5^\triangleleft &= c_5 - k_p u(c_5) = 28,495 \frac{\text{g}}{\text{L}} \quad \text{und} \\
 c_5^\triangleright &= c_5 + k_q u(c_5) = 82,425 \frac{\text{g}}{\text{L}}
 \end{aligned} \tag{10.42}$$

sowie für die zweite Lösung

$$c_6^{\triangleleft} = c_6 - k_p u(c_6) = 48,476 \frac{\text{g}}{\text{L}} \text{ und} \tag{10.43}$$

$$c_6^{\triangleright} = c_6 + k_q u(c_6) = 107,994 \frac{\text{g}}{\text{L}}.$$

Die Quantile betragen dabei $k_{p,5} = 1,959$ und $k_{q,5} = 1,960$ bzw. $k_{p,6} = 1,960$ und $k_{q,6} = 1,960$ mit den Wahrscheinlichkeiten $p_5 = \kappa(1-\gamma/2) = 0,975$ und $q_5 = 1-\kappa\gamma/2 = 0,975$ bzw. $p_6 = \kappa(1-\gamma/2) = 0,975$ und $q_6 = 1-\kappa\gamma/2 = 0,975$ und den Werten der standardisierten Normalverteilung $\kappa_5 = \Phi(c_5 / u(c_5)) = 1,000$ bzw. $\kappa_6 = \Phi(c_6 / u(c_6)) = 1,000$.

10.2.11 Berechnung der besten Schätzwerte \hat{c}_i mit den Standardunsicherheit $u(\hat{c}_i)$

Als beste Schätzwerte \hat{c}_i für die Kaliumkonzentrationen der unbekanntes KCl-Lösungen ergeben sich

$$\hat{c}_5 = c_5 + \frac{u(c_5) \cdot \exp\left(-c_5^2 / (2u^2(c_5))\right)}{\kappa\sqrt{2\pi}} = 55,458 \frac{\text{g}}{\text{L}} \text{ und} \tag{10.44}$$

$$\hat{c}_6 = c_6 + \frac{u(c_6) \cdot \exp\left(-c_6^2 / (2u^2(c_6))\right)}{\kappa\sqrt{2\pi}} = 78,235 \frac{\text{g}}{\text{L}}.$$

Die zugehörigen Standardunsicherheiten betragen

$$u(\hat{c}_5) = \sqrt{u^2(c_5) - (\hat{c}_5 - c_5)\hat{c}_5} = 13,756 \frac{\text{g}}{\text{L}} \text{ und} \tag{10.45}$$

$$u(\hat{c}_6) = \sqrt{u^2(c_6) - (\hat{c}_6 - c_6)\hat{c}_6} = 15,183 \frac{\text{g}}{\text{L}}.$$

10.2.12 Dokumentation

Tabelle 10.4: Vorgaben

Vorgewählte Parameter		Einheit	Berechnete Parameter			c_5	c_6
α	0,05	1	$k_{1-\alpha}$	1,645	$c / u(c)$	4,030	5,153
β	0,05	1	$k_{1-\beta}$	1,645	$\kappa = \Phi(c / u(c))$	1,000	1,000
γ	0,05	1	$k_{1-\gamma/2}$	1,960	$p(\kappa)$	0,975	0,975
δ	0,05	1			$q(\kappa)$	0,975	0,975
c_r	55	g L^{-1}			k_p	1,959	1,960
					k_q	1,960	1,960

10.2 Kalibrierung durch Messung von fünf verschiedenen KCl-Lösungen und Bestimmung der Kaliumkonzentration von zwei unbekanntem KCl-Lösungen

Tabelle 10.5: Auswertung der Messung

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	$u_{\text{rel}}(x_i)$	Typ
H ₂ O destilliert	c_0	0		g L ⁻¹		
KCl-Konzentration 5%	c_1	29,791		g L ⁻¹		
KCl-Konzentration 10%	c_2	59,581		g L ⁻¹		
KCl-Konzentration 15%	c_3	89,372		g L ⁻¹		
KCl-Konzentration 20%	c_4	119,163		g L ⁻¹		
Volumen der KCl-H ₂ O-Lösungen	v	1		L		
Molare Masse von Kalium	m_K	39,134		g mol ⁻¹		
Molare Masse von KCl	m_{KCl}	74,55		g mol ⁻¹		
Dichte der KCl-H ₂ O-Lösungen	$\rho_{\text{KCl/H}_2\text{O}}$	1135		g L ⁻¹		
Nulleffektzählrate	r_0	0,634	0,0727	s ⁻¹	0,115	A
Bruttozählrate der 5%-KCl-Lösung	r_1	0,922	0,0876	s ⁻¹	0,0950	A
Bruttozählrate der 10%-KCl-Lösung	r_2	1,0282	0,0926	s ⁻¹	0,0901	A
Bruttozählrate der 15%-KCl-Lösung	r_3	1,375	0,107	s ⁻¹	0,0778	A
Bruttozählrate der 20%-KCl-Lösung	r_4	1,516	0,112	s ⁻¹	0,0739	A
Bruttozählrate der ersten unbekanntem-KCl-Lösung	r_5	1,062	0,0941	s ⁻¹	0,0886	A
Bruttozählrate der zweiten unbekanntem KCl-Lösung	r_6	1,233	0,101	s ⁻¹	0,0819	
Messzeiten	t	600		s		
Zeitkonstante	τ	60		s		

Tabelle 10.6: Ergebnis und charakteristische Grenzen

Größe	Symbol	c_5	$u(c_5)$	c_6	$u(c_6)$	Einheit
Kaliumkonzentration	c	55,457	13,760	78,235	15,183	g L ⁻¹
Erkennungsgrenze	c^*	21,022		21,022		g L ⁻¹
Nachweisgrenze	$c^\#$	42,721		42,721		g L ⁻¹
Untere Vertrauensgrenze	$c^<$	28,495		48,476		g L ⁻¹
Obere Vertrauensgrenze	$c^>$	82,425		107,994		g L ⁻¹
Bester Schätzwert	\hat{c}	55,458	13,756	78,235	15,183	g L ⁻¹

10.2.13 Beurteilung

Die primären Messergebnisse c_5 und c_6 liegen über der Erkennungsgrenze c^* . Es wurden Kaliumkonzentrationen erkannt.

Das Richtwert $c_r = 55 \text{ gL}^{-1}$ liegt über der Nachweisgrenze $c^\#$. Das Messverfahren ist als Nachweisverfahren für den Messzweck geeignet.

11 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit bildet mit 15 Beispielen eine Grundlage für spätere Beiblätter zu DIN ISO 11929. Mit den Beispielen aus Kapitel 4 und 5 mit selbst erstellten Daten sowie Beispielen von verschiedenen Arbeitskreisen des Fachverbands für Strahlenschutz und Arbeitsgruppen von ISO/TC 85/SC 2/WG 17 aus den Bereichen der

- Umweltüberwachung,
- Ausscheidungsanalytik,
- Gammaskpektrometrie und der
- Luftprobenmessung

sind erste wichtige Anwendungsgebiete abgedeckt. Die Beispiele enthalten verschiedene Schwierigkeitsgrade und beschreiben vielfältige Messverfahren mit immer anderen Modellen der Auswertung und somit unterschiedlichen Berechnungsverfahren. Damit ist für einen Anwender ein leichter Einstieg gegeben sowie die Möglichkeit der Vertiefung der Methodik.

Ein 16. Beispiel wurde zu einem selbst durchgeführten Praktikumsversuch eines Fortgeschrittenenpraktikums am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz mit einer Auswertung nach GUM und DIN ISO 11929 dargestellt. Es kann als Vorlage für einen Praktikumsbericht dienen, wie er im Rahmen der studentischen Ausbildung verlangt wird.

Ausblick

Sicherlich werden noch weitere Beispiele für ein Beiblatt zu DIN ISO 11929 zu speziellen Gebieten und Fragestellungen bearbeitet werden müssen. Dazu könnten Beispiele zu Portalmonitoren und Freimessanlagen gehören (vgl. [DIN 2011] Anhang B.2), in situ Gamma-Spektrometrie (kollimiert und nicht kollimiert), wiederholte zählende Messungen mit zufälligen Einflüssen (vgl. [DIN 2011] Anhang B.4 auf die verschiedenen Arten aus D.3.1 und D.3.2) oder Beispiele zur allgemeinen Chemie mit einer Blindmessung und einer Messung als ein Beispiel für eine Interpolation. Die Betrachtung von Kovarianzen sollte vertieft werden, genauso wie die Berechnung der charakteristischen Grenzen mit Matrizen. Außerdem können einige verkürzte Beispiele dargestellt werden, z.B. ohne die explizite Angabe der einzelnen Sensitivitätskoeffizienten.

Es wird eine Anpassung der Loseblattsammlung des AKU und der Messanleitung des Bunds zur Überwachung der Umweltradioaktivität vorgenommen werden.

Anhang

A Wischtest

$$\text{Modell der Auswertung: } A = \frac{N_b/T_b - N_0/T_0}{E_D S E_W} = \frac{R_b - R_0}{E_D S E_W} = (R_b - R_0) W.$$

Tabelle A.1: Vorgaben bei einem Wischtest

Vorgewählte Parameter		Einheit	Berechnete Parameter			
α	0,05	1	$k_{1-\alpha}$	1,645	$\kappa = \Phi(a / u(a))$	1
β	0,05	1	$k_{1-\beta}$	1,645	$p(\kappa)$	0,975
γ	0,05	1	$k_{1-\gamma/2}$	1,960	$q(\kappa)$	0,975
Richtwert	0,5	Bq cm ⁻²	$r_n / u(r_n)$	39,511	k_p	1,960
					k_q	1,960

Tabelle A.2: Auswertung der Messung zu einem Wischtest

Größe	Symbol	x_i	$u(x_i)$	Einheit	$u_{\text{rel}}(x_i)$	Typ
Bruttozählereignisse	n_b	2591	50,90	1	0,0196	A
Bruttomesszeit	t_b	360		s		
Bruttozählrate	r_b	7,20	0,1414	s ⁻¹	0,0196	A
Untergrundzählereignisse	n_0	41782	204,41	1	0,0049	A
Untergrundmesszeit	t_0	7200		s		
Untergrundzählrate	r_0	5,80	0,0284	s ⁻¹	0,0049	A
Nettozählrate	r_n	1,39	0,1442	s ⁻¹	0,1034	
Detektorefficiency	e_D	0,31	0,0155	1	0,0500	B
Gewischte Fläche	s	100,00	10,0000	cm ⁻²	0,1000	B
Entnahmefaktor	e_W	0,34	0,1600	1	0,4706	B
Kalibrierfaktor	w	0,0949	0,0459	cm ⁻²	0,4837	

Verwendete Hilfsmittel

Für die Erstellung dieser Arbeit wurden folgende Programme verwendet:

- Berechnungen wurden mit Microsoft Excel 2010, wxMaxima und einem Taschenrechner Voyage 200 der Marke Texas Instruments durchgeführt.
- Die Abbildungen wurden erstellt in Microsoft Excel 2010, Microsoft PowerPoint 2010 und Paint Shop Pro Windows 32 bit Executable.
- Für eine vereinfachte Übernahme der Beispiele in ein Beiblatt zu DIN ISO 11929 wurde diese Arbeit mit Microsoft Word 2010 geschrieben. Die Formeln wurden mit MathType 6.7 gesetzt.

Literaturverzeichnis

- [Altschuler, Pasternack 1963] Altschuler, B., Pasternack, B. (1963): Statistical measures of the lower limit of detection of a radioactivity, Health Physics 9, 293 - 298.
- [Anonymus 2011] Anonymus (2011): Determination of activity in patients undergoing 131 iodine therapy for thyroid disease, Diskussionspapier der Working Group 22 von ISO/TC 85/SC 2.
- [Bayes 1763] Bayes, T. (1763): Essay Towards Solving a Problem in the Doctrine of Chances, The Philosophical Transactions , 53, 370-418; reprinted Barnard, G. A., Bayes, Thomas (1958), Biometrika 45, No.3/4., 293 – 315.
- [Berger 1985] Berger, J. O. (1985): Statistical decision theory and Bayesian analysis, 2nd ed., Springer Verlag, New York.
- [Bernardo 2003] Bernardo, J. M. (2003): Bayesian Statistics, Probability and Statistics (R. Viertl, ed.) Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS), Oxford, UK: UNESCO.
- [BMU 2006a] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) (2006a): Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Integrierten Mess- und Verwaltungssystem zur Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt (IMIS) nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz, unter <http://www.bmu.de/strahlenschutz/downloads/doc/38729.php> (abgerufen am 09.01.2012).
- [BMU 2006b] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) (2006b): Anhang A Zur „Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen“ (REI): Kernkraftwerke, unter http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/anhang_a.pdf (abgerufen am 09.01.2012).
- [BMU 2006c] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) (2006c): Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen (REI), unter http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/anhang_allgemein.pdf (abgerufen am 09.01.2012).

- [BMU 2007] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) (2007): Richtlinie für die physikalische Strahlenschutzkontrolle zur Ermittlung der Körperdosis, Teil 2: Ermittlung der Körperdosis bei innerer Strahlenexposition (Inkorporationsüberwachung) (§§ 40, 41 und 42 StrlSchV), unter http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/innere_strahlenexposition.pdf (abgerufen am 09.01.2012).
- [Campbell, Francis 1946] Campbell, N. R., Francis, K. J. (1946): A theory of valve and circuit noise, Proc. I.E.E.93, III 45.
- [Currie 1968] Currie, L. A. (1968): Limits for qualitative detection and quantitative determination, Anal. Chem. 40, 586 - 593.
- [DIN 1996] DIN 1319-3 (1996): Grundlagen der Messtechnik – Teil 3: Auswertung von Messungen einer einzelnen Messgröße – Messunsicherheit, Beuth Verlag, Berlin, Köln, 1996-05.
- [DIN 1999] DIN 1319-4 (1999): Grundlagen der Messtechnik – Teil 4: Auswertung von Messungen – Messunsicherheit, Beuth Verlag, Berlin, Köln, 1999-02.
- [DIN 1989] DIN 25482-1 (1989): Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen – Zählende Messungen ohne Berücksichtigung des Probenbehandlungseinflusses, Beuth Verlag, Berlin, Köln, 1989-04.
- [DIN 1992] DIN 25482-1 Beiblatt 1 (1992): Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen – Zählende Messungen ohne Berücksichtigung des Probenbehandlungseinflusses – Erläuterungen und Beispiele, Beuth Verlag, Berlin, Köln, 1992-03.
- [DIN 2011] DIN ISO 11929 – Bestimmung der charakteristischen Grenzen (Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Grenzen des Vertrauensbereichs) bei Messungen ionisierender Strahlung – Grundlagen und Anwendungen (ISO 11929:2010), Beuth Verlag, Berlin, Köln, 2011-01.
- [Ellison, et al 2000] Ellison, S. L. R., *et al* (2000): EURACHEM/CITAC Guide, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, unter <http://www.farmacia.ufmg.br/lato/Quam2000.pdf> (abgerufen am 01.02.2012).

- [FS 2003] Fachverband für Strahlenschutz e.V. (2003): Überwachung der Strontium-90-Aktivität von Kuhmilch. Loseblattsammlung FS-78-15-AKU, Empfehlungen zur Überwachung der Umweltradioaktivität, Blatt: 3.1.9, unter http://osiris22.pi-consult.de/userdata/l_20/p_105/library/data/lb3-1-9_2.pdf (abgerufen am 09.01.2012).
- [FS 2008] Fachverband für Strahlenschutz e.V. (2008): Moderne Routine- und Schnellmethoden zur Bestimmung von Sr-89 und Sr-90 bei der Umweltüberwachung, Publikationsreihe: Fortgeschrittene im Strahlenschutz, FS-08-147-AKU, unter http://osiris22.pi-consult.de/userdata/l_20/p_105/library/data/_10__moderne_routine-_und_schnellmethoden_zur_bestimmung_von_sr-89_und_sr-90_bei_der_umwelt__berwachung_.pdf (abgerufen am 09.01.2012).
- [FS 2010] Fachverband für Strahlenschutz e.V. (2010): Berichterstattung gemäß der Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen, Loseblattsammlung FS-78-15-AKU, Empfehlungen zur Überwachung der Umweltradioaktivität, Blatt: 2.4, unter http://osiris22.pi-consult.de/userdata/l_20/p_105/library/data/lb2-4.pdf (abgerufen am 09.01.2012).
- [Gregory 2005] Gregory, P. C. (2005): Bayesian Logical Data Analysis for the Physical Sciences, Cambridge University Press.
- [IAEA 2004] International Atomic Energy Agency (IAEA) (2004): IAEA-TECDOC-1401, Quantifying uncertainty in nuclear analytical measurements, Wien.
- [ISO 2010] International Organization for Standardization (ISO) (2010): ISO 11929 Determination of the characteristic limits (decision threshold, detection limit and limits of the confidence interval) for measurements of ionizing radiation - Fundamentals and application.
- [Jaynes 1989] Jaynes, E. T. (reprinted 1989): Papers on Probability, Statistics and Statistical Physics, R.D. Rosenkrantz (ed.) Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

- [Jaynes 1995] Jaynes, E. T. (©1995): Probability Theory: The Logic of Science, <http://omega.albany.edu:8008/JaynesBook.html> (14.01.2007) oder <http://bayes.wustl.edu/etj/prob/book.pdf> (14.01.2007).
- [JCGM 2008a] JCGM 100:2008 (2008): Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement, unter http://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf (abgerufen am 17.01.12).
- [JCGM 2008b] JCGM 101:2008 (2008): Evaluation of measurement data — Supplement 1 to the “Guide to the expression of uncertainty in measurement” - Propagation of distributions using a Monte Carlo method, http://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM_101_2008_E.pdf (abgerufen am 17.01.12)
- [JCGM 2008c] JCGM 200:2008 (2008): International vocabulary of metrology - Basic and general concepts and associated terms, unter http://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf (abgerufen am 17.01.2012)
- [Kaarls 1981] Kaarls, R. (1981): Recommendation INC-1 „Expression of Experimental Uncertainties“, BIPM Proc.-Verb. Com. Int. Poids et Mesures 49, A1-A12 (in Französisch); Giacomo, P. (1981), Metrologia 17, 73 -74 (in Englisch)
- [Laplace 1812] Laplace, P.-S. de (1812): Théorie Analytique des Probabilités, Courcier, 1820, 645 Seiten.
- [Nicholson 1963] Nicholson, W. L. (1963): Fixed time estimation of counting rates with background corrections, Hanford Laboratories, Richland.
- [Mameghani 2010] Mameghani, R. (2010): Konsequenzen der ISO 11929 für die Begutachtung der Strahlungs- und Aktivitätsüberwachung in kerntechnischen Anlagen, Bericht ETS1 - 28/2010, TÜV SÜD, München.
- [Michel 2000] Michel, R. (2000): Quality Assurance of Nuclear Analytical Techniques Based on Bayesian Characteristic Limits, Proceedings MTAA-10, J. Radioanal. Chem. 245, 137-144.

- [Michel 2009] Michel, R. (2009): Nachweisgrenzen und Erkennungsgrenzen nach ISO 11929, unter <http://www.zsr.uni-hannover.de/skripte/som09ist.pdf> (abgerufen am 05.09.2001).
- [Michel 2010] Michel, R. (2010): Neue Entwicklungen in der Metrologie: Bayes oder Frequentistische Statistik, 42. Jahrestagung des Fachverbands für Strahlenschutz e.V., Natürliche und Künstliche Radionuklide in unserer Umwelt, Publikationsreihe: Fortgeschrittene im Strahlenschutz, FS-2010-153-T, 543-548.
- [Sattler 1999] Sattler, B. (1999): Zur Messung der Aktivitätsverteilung bei der Radioiodtherapie der Schilddrüse, Dissertationsschrift, Ilmenau.
- [Weise 1997] Weise, K. (1997): Bayesian-statistical detection limit, decision threshold, and confidence interval in nuclear radiation measurement, Kerntechnik 63, 214-224.
- [Weise 1998] Weise, K. (1998): Bayesian-statistical decision threshold, detection limit and confidence interval in nuclear radiation measurement, Kerntechnik 63, 214-224.
- [Weise 2004] Weise, K. (2004): The Bayesian count rate probability distribution in measurement of ionizing radiation by use of a ratemeter, PTB Ra-44.
- [Weise, Michel 1995] Weise, K., Michel, R. (1995): Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Vertrauensbereich in der allgemeinen Kernstrahlungsspektrometrie, Kerntechnik 60 No. 4, 189-196.
- [Weise, Wöger 1992] Weise, K., Wöger, W. (1992): Eine Bayessche Theorie der Messunsicherheit, PTB-Bericht N-11.
- [Weise, Wöger 1993] Weise, K., Wöger, W. (1993): A Bayesian theory of measurement uncertainty. Meas. Sci. Technol. 4, 1-11.
- [Weise, Wöger 1999] Weise, K., Wöger, W. (1999): Meßunsicherheiten und Meßdatenauswertung, Wiley-VCH, Weinheim.

- [Weise et al. 2004] Weise, K., *et al* (2004): Nachweisgrenzen und Erkennungsgrenzen bei Kernstrahlungsmessungen: Spezielle Anwendungen, ISSN 1013-4506, ISBN 3-8249-0904-9, FS-04-127-AKSIGMA, TÜV Verlag Rheinland .
- [Weise et al. 2005] Weise, K., *et al* (2005): Determination of the detection limit and decision threshold for ionizing-radiation measurements: fundamentals and particular applications, ISSN 1013-4506, ISBN 3-8249-0945-6, FS-05-129-AKSIGMA, TÜV Verlag Rheinland, Köln.
- [Weise et al 2006] Weise, K., *et al* (2006): Bayesian decision threshold, detection limit and confidence limits in ionizing radiation measurements, Radiation Protection Dosimetry 121(1), 52-63.
- [Weise et al 2009] Weise, K., *et al* (2009): Monte Carlo determination of the characteristic limits in measurement of ionising radiation: Fundamentals and numerics, Radiation Protection Dosimetry 135 No. 3 (2009) 169-196; doi:10.1093/rpd/ncp105.

Danksagung

Ohne die Hilfe und Unterstützung zahlreicher Menschen wäre diese Arbeit so nicht möglich gewesen. Ich möchte ihnen an dieser Stelle danken.

Prof. Michel möchte ich für das Ermöglichen dieser Arbeit am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz zu einem sehr spannenden Thema danken. Durch seine stets kompetente, freundliche, geduldige und oft sehr unterhaltsame Betreuung habe ich sehr viel gelernt.

Prof. Walther danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Meinen Kollegen vom AK Sigma danke ich für ihre freundliche Aufnahme und ihre Hilfsbereitschaft. Besonderer Dank gilt dabei Prof. Weise für seine Formulierungshilfen und Herrn Kanisch und Herrn Schrammel für das Nachrechnen der Beispiele.

Ein großer Dank geht an Herrn Butterweck, Frau Tschammer, Frau Froning, Herrn Wilhelm und Frau Barquero. Ohne die freundliche Bereitstellung ihrer Daten hätte ich die vielen Beispiele nicht berechnen können. Außerdem bin ich ihnen und auch Herrn Schütze für ihre Bereitschaft dankbar, mir geduldig alle meine Fragen zu den verwendeten Verfahren zu beantworten.

Ich danke allen IRSlern für ihre Freundlichkeit und die dadurch entstandene angenehme Atmosphäre am Institut. Es ist eine Freude, hier zu arbeiten. Ein besonderer Dank geht an Michael, der mir stets alle Fragen zur DIN, Computern und dem Strahlenschutz beantworten konnte, an alle Villabewohner für das tolle Miteinander in der Villa und an Ralf für das Asyl in seinem Praktikumslabor.

Ein großer Dank geht an Jö für seinen sehr guten Word-Crashkurs.

Den Korrekturlesern Stefan, Mama, Isi, Markus und Michael sei ein herzlicher Dank ausgesprochen. Durch ihre konstruktive Kritik ist diese Arbeit sehr viel verständlicher und fehlerfreier geworden.

Es wäre nie bis zu dieser Diplomarbeit gekommen, wenn Papa mich nicht dazu ermutigt hätte, Physik zu studieren. Durch den Rückhalt meiner Eltern hatte ich die Ausdauer für dieses Studium. Tausend Dank dafür an sie!

Meinen Freunden danke ich für die wunderbare Zeit mit ihnen im Studium, ihr Verständnis für meine Zurückgezogenheit in den letzten Monaten der Arbeit und für ihre fortwährende Hilfsbereitschaft. Ohne sie wären die letzten Jahre sehr viel schwerer und langweiliger geworden.

Der größte Dank gilt meinem Stefan für jeden Tag, den ich mit ihm verbringen darf. Seine Seelenruhe und sein Vertrauen in mich geben mir Kraft und die Zuversicht, dass alles gut wird.