

Kapitel IV.5-neu

Teil A: Grundlagen

ERK/NACHWEISGR-ISO-01

Bearbeiter:
G. Kanisch¹

¹ Thünen-Institut für Fischereiökologie, Hamburg

1 Einleitung

1.1 Vorbemerkungen

In der alten Fassung dieses Kapitels (Literatur, Verweis Internet) wurde die klassische „Fehlerfortpflanzung“ zur Ermittlung der einer Ergebnisgröße beigeordneten Standardabweichung verwendet. Diese wurde auch angewendet, um Formeln für die Erkennungs- und die Nachweisgrenze abzuleiten, wobei man darauf angewiesen war, die unbekannte Verteilung möglicher Messwerte der Ergebnisgröße als normalverteilt anzunehmen. Mit der Einführung des ISO Guide on Uncertainty of Measurement (1995), als **ISO GUM** abgekürzt (1), wurde der **Begriff der Messunsicherheit neu definiert**. Es wurden Begriffe wie „Standardmessunsicherheit“, „kombinierte Messunsicherheit“ und „erweiterte Messunsicherheit“ eingeführt. In den folgenden Jahren führte eine in Arbeiten von Weise & Wöger (2) auf der Verwendung **Bayes'scher Statistik** und des Prinzips der maximalen Entropie begründete neuere Theorie der Messunsicherheit zur **Bayes'schen Interpretation des ISO GUM**.

Zur weiteren Information hierüber wird auf das allgemeine Kapitel „Messunsicherheit“ verweisen. **Regeln zur Anwendung der Unsicherheitsfortpflanzung** werden im Anhang A1 zusammengestellt; dieser enthält insbesondere auch Hinweise zur **Berechnung von Kovarianzen** zwischen Unsicherheiten verschiedener Größen und zu ihrer Vermeidung bzw. Erkennung. Im Vorgriff auf die später verwendete Matrix-Algebra wird in Abschnitt A1.1 auch die **Matrix-Variante der Unsicherheitsfortpflanzung** erläutert.

Mit der Norm DIN 25482-10 (2000) (3) wurden erstmals allgemein gültige Formeln zur Berechnung der Erkennungs- und Nachweisgrenze, der Konfidenzgrenzen und eines besten Schätzwerts und seiner Unsicherheit aufgestellt. Das in DIN 25482-10 eingeführte Prinzip wurde in die neue internationale Norm ISO 11929:2010 bzw. DIN ISO 11929:2011-01 (4) übernommen. In Abschnitt 2 dieses Kapitels, werden die **Grundlagen nach DIN ISO 11929:2011** in aller Kürze wiedergegeben. Bei der Aufstellung des Modells der Messung bzw. Auswertung wird unterschieden zwischen solchen Verfahren, die lineare Entfaltung benutzen und solchen, die ohne diese arbeiten. Eine Neuerung, schon in DIN 25482-10 vorgeschlagen, sieht vor, den Wert der **Nachweisgrenze numerisch durch ein iteratives Verfahren zu ermitteln**, siehe dazu Abschnitt 2.4.2. Für den möglichen **Fall von sehr niedrigen Impulsanzahlen** wird in Abschnitt 2.5 ein Hinweis auf die Möglichkeit gegeben, zur Verbesserung die „**(N+1)-Regel**“ einzubeziehen; der Abschnitt 3.3. informiert für den dabei einfachsten Anwendungsfall für diese Regel über einen Ver-

gleich von Erkennungs- und Nachweisgrenze mit anderen international publizierten Formeln, sowohl „frequentistisch“ als auch „bayesisch“ begründet.

1.2 Änderungen bei Größen und Symbolen

Zunächst gelten die Definitionen der bisherigen zu den Messanleitungen gehörenden Symbolliste.

Aufgrund einer neuen Symbol-Schreibweise für die charakteristischen Grenzen und Kenngrößen wie sie in DIN ISO 11929 definiert worden sind, ergeben sich die folgenden aufgeführten Änderungen.

Die Symbole G und g , die bisher für Erkennungs- und Nachweisgrenzen verwendet wurden, haben eine andere Bedeutung bekommen:

G	Modellfunktion (Modell der Auswertung; Bestimmungsgleichung);
g	ist frei geworden; kann jetzt, z. B. wie $f()$, eine Funktion bezeichnen;
X_i	Eingangsgröße des Modells G ($i=1, \dots, m$);
x_i	Schätzwert der Eingangsgröße X_i ;
$u(x_i)$	dem Schätzwert x_i beigeordnete Standardunsicherheit der Eingangsgröße X_i ;
Y	eine Zufallsvariable als ein Schätzer der Messgröße; auch als Symbol für die nicht-negative Messgröße selbst verwendet;
y	bestimmter Wert des Schätzers Y ; Schätzwert der Messgröße; primäres Messergebnis für die Messgröße;
y_j	Werte von y aus verschiedenen Messungen ($j=0, 1, 2, \dots$);
$u(y)$	dem primären Messwert y beigeordnete Standardunsicherheit der Messgröße;

Die Kenngrößen und charakteristischen Grenzen werden nach DIN ISO 11929 wie folgt definiert:

\tilde{y}	wahrer Wert der Messgröße (oder ein dafür angenommener Wert, wichtig bei Iterationen); ist der interessierende physikalische Effekt abwesend, ist $\tilde{y} = 0$, sonst gilt $\tilde{y} > 0$;
y^*	Erkennungsgrenze für die Messgröße;
$y^\#$	Nachweisgrenze für die Messgröße;
y^\triangleleft	untere Vertrauensgrenze für die Messgröße;
y^\triangleright	obere Vertrauensgrenze für die Messgröße;

\hat{y}	bester Schätzwert der Messgröße (bayesisch);
$u(\hat{y})$	die dem besten Schätzwert beigeordnete Standardunsicherheit;
$\tilde{u}(\tilde{y})$	dem Schätzer Y beigeordnete Standardunsicherheit als Funktion des wahren Werts \tilde{y} oder eines dafür angenommenen Werts;
\tilde{y}_i	Werte, die bei der iterativen Ermittlung der Nachweisgrenze auftreten;
y_r	Richtwert für die Messgröße (besser?: y_R);

Da die Unterscheidung der Kenngrößen im Prinzip am selben Symbol, nur mit unterschiedlichen Akzenten, vorgenommen wird, kann das hier verwendete Symbol y durch die in den jeweiligen Messanleitungen verwendeten Symbole für die Aktivität, A , oder für bezogene Aktivitäten, z. B. c oder a , ersetzt werden. Vorhandene tiefgestellte Indices dieser Symbole bleiben dabei erhalten, z. B. $c_{\text{Pb}-210}^{\#}$.

HINWEIS: Das Prinzip, große Buchstaben für die Bezeichnung von Größen und kleine Buchstaben zur Kennzeichnung ihrer Werte zu verwenden, lässt sich nicht auf die für den Zweck der „Messanleitungen“ verwendeten Symbolliste übertragen.

2 Grundlagen nach DIN ISO 11929:2011-01

2.1 Verwendete Grundlagen der Bayes-Statistik

Der (informative) Anhang F der Norm (4) behandelt in Kürze diejenigen Grundlagen aus der Bayes-Statistik, auf denen die Berechnung der sogenannten charakteristischen Grenzen, wie Erkennungs- und Nachweisgrenze, basiert. Hier werden daraus nur einige wichtige Punkte erläutert.

Als erstes ist zu beachten, dass die Bayes-Statistik einen anderen Wahrscheinlichkeitsbegriff verwendet. (Siehe auch (2); Kacker & Jones, 2003 (5); Gregory, 2005 (6); Sivia und Skilling, 2006 (7); siehe weiterhin: Allgemeines Kapitel über Messunsicherheit).

- In der konventionellen, „frequentistischen“ Statistik wird die Wahrscheinlichkeit auf der Basis einer *relativen Häufigkeit* für das Auftreten eines Ereignisses interpretiert. Es gibt Messwerte zu einer betrachteten Messgröße und einen unbekanntem wahren Wert. Die Aufgabe besteht vereinfacht darin, den wahren Wert zu ermitteln. Hierzu geht man davon aus, dass bei einer sehr großen Anzahl von Messungen der Mittelwert der Messwerte dem wahren Wert sehr nahe kommen wird, falls nicht systematische Fehler vorliegen. Die dazugehörige Wahrscheinlichkeitsverteilung, welche relative Häufigkeiten des Auftretens aller möglichen Messwerte beschreibt, sei als $f(y|\tilde{y})$ (Lesart: y gegeben \tilde{y}) bezeichnet. Hierbei bezeichnen y den gemessenen Wert und \tilde{y} den wahren Wert.

- In der *Bayes-Statistik* dagegen wird die Wahrscheinlichkeit als *Grad des Vertrauens* interpretiert. Hier werden Messwerte als Konstante und der wahre Wert als Zufallsvariable betrachtet; man macht direkt Aussagen über den wahren Wert selbst. Sie erlaubt die Berechnung der Wahrscheinlichkeitsverteilung $f(\tilde{y} | y)$, das ist die Verteilung des wahren Werts \tilde{y} unter Berücksichtigung gemessener Schätzwerte y . Diese Verteilung ist keine Häufigkeitsverteilung, sondern eine durch vorhandene Information bedingte Verteilung, die den Grad des Vertrauens beschreibt (Engl.: state of knowledge distribution).

Mit Hilfe des *Bayes-Theorems* lassen sich die genannten Wahrscheinlichkeitsverteilungen mit einer einfach anmutenden Gleichung ineinander konvertieren, z.B.:

$$f(\tilde{y} | y) \cdot f(y) = f(y | \tilde{y}) \cdot f(\tilde{y}) . \quad (2.1)$$

Dabei treten noch die als „Prioren“ bezeichneten Funktionen $f(\tilde{y})$ und $f(y)$ auf, die meist eine ganz einfache Struktur haben, die davon abhängt, welche Vorkenntnisse über die Größen vorhanden sind. Für den wahren Wert \tilde{y} macht man von der Kenntnis Gebrauch, dass sein Wert nicht negativ sein kann, was für die hier behandelten Messverfahren zutrifft. $f(\tilde{y})$, auch Modell-Prior genannt, ist also eine Rechteckfunktion, die Null ist für $\tilde{y} < 0$. Die Verteilung $f(y)$ ist einheitlich für alle möglichen Messwerte y , bevor eine Messung überhaupt durchgeführt wurde.

Eine wesentliche Grundlage in der Norm ist das *Prinzip der maximalen Entropie (PME oder MaxEnt)*. Eine sehr einfache, aber weniger bekannte Eigenschaft des PME z.B. besteht darin, dass mit seiner Hilfe für eine betrachtete Messgröße auf eine Normalverteilung als Wahrscheinlichkeitsverteilung geschlossen werden kann, wenn als einzige über den Messvorgang verfügbare Informationen der Messwert und der Wert der Unsicherheit bekannt sind und sonst nichts. In dem „Bayesian Tutorial“ von Sivia & Skilling (7) wird dies explizit vorgerechnet. Ein weiteres Beispiel ist dadurch gegeben, dass für eine Messgröße nur der kleinste und der größte Wert bekannt seien, woraus mit PME auf eine Rechteckverteilung geschlossen werden kann. In DIN ISO 11929 wird das PME, basierend auf Weise & Wöger (2), in einer komplexeren Form unter Verwendung des Bayes-Theorems angewendet, um für ein Modell der Messung mit nicht nur einer, sondern mit vielen mit Unsicherheiten behafteten Eingangsgrößen auf die Form der Verteilung $f(y | \tilde{y})$ der Werte der Ergebnisgröße zu schließen. Es wird gezeigt, dass sich hierfür eine Gaußsche Wahrscheinlichkeitsverteilung ergibt. Diese Verteilung ist das wesentliche Ergebnis dieses Verfahrens, das es gestattet, daraus die charakteristischen Grenzen mit Hilfe einfacher Formeln zu berechnen, wie in den folgenden Abschnitten ausgeführt werden wird.

Zur Berechnung der charakteristischen Grenzen wird noch die *Standardunsicherheit als Funktion des wahren Werts* der Messgröße benötigt. Sie ergibt sich aus der Varianz der Verteilung $f(y|\tilde{y})$ und wird dargestellt durch $\tilde{u}(\tilde{y}) = \sqrt{\text{Var}(y|\tilde{y})}$.

2.2 Modell der Auswertung

2.2.1 Verfahren ohne lineare Entfaltung

Für ein Bestimmungsverfahren zur Messung der Aktivität oder Aktivitätskonzentration eines Radionuklids in einem Messpräparat, das durch Probenbehandlung und/oder radiochemischen Analyse aus einer Probe entstanden ist, wird eine Gleichung zur Berechnung eines Schätzwerts y der Ergebnisgröße Y aufgestellt. Diese gestattet es, den Schätzwert auf gemessene Werte x_i der Eingangsgrößen X_i zurückzuführen. Die Gleichung bzw. das System aus ggf. mehreren erforderlichen Gleichungen wird allgemein als *Modell der Auswertung* bezeichnet. Es wird in der Form

$$Y = G(X_1, \dots, X_m) \quad (2.2)$$

dargestellt. Durch Einsetzen der Schätzwerte der Eingangsgrößen erhält man den Schätzwert der Ergebnisgröße, das *primäre Messergebnis* y :

$$y = G(x_1, \dots, x_m) \quad (2.3)$$

Neben dem primären Messergebnis ist man noch an dem Wert der Unsicherheit interessiert, die diesem zugeordnet werden kann. Nach dem Leitfaden zum ISO GUM (1) erhält man die *dem primären Messergebnis y beigeordnete Standardunsicherheit* $u(y)$ aus der folgenden Beziehung, sofern die Messwerte der Eingangsgrößen voneinander unabhängig gemessen wurden:

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial G}{\partial X_i} \right)^2 u^2(x_i) \quad \text{oder} \quad u(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial G}{\partial X_i} \right)^2 u^2(x_i)} \quad (2.4)$$

Dies wird als *Unsicherheitsfortpflanzung* bezeichnet. Hierin sind in den partiellen Ableitungen von G anstelle der Eingangsgrößen X_i deren gemessene Werte x_i (Schätzwerte) einzusetzen. Die partiellen Ableitungen werden auch Sensitivitätskoeffizienten genannt.

Wurden die Eingangsgrößen nicht unabhängig voneinander gemessen, müssen in der letzten Gleichung noch Kovarianzen einbezogen werden. In allgemeiner Form lautet die erweiterte Gleichung dann (vgl. Abschnitt A1.1):

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial G}{\partial X_i} \right)^2 u^2(x_i) + 2 \cdot \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m \frac{\partial G}{\partial X_i} \frac{\partial G}{\partial X_j} u(x_i, x_j) \quad (2.5)$$

Hierin ist $u(x_i, x_j)$ die allgemeine Schreibweise für eine Kovarianz zwischen den Messwerten der beiden Eingangsgrößen, häufig auch als $cov(x_i, x_j)$ oder $covar(x_i, x_j)$ geschrieben. Hierfür gilt folgendes: $u(x_i, x_i) = u^2(x_i)$ und $u(x_i, x_j) = u(x_j, x_i)$. Wegen der zweiten dieser beiden Eigenschaften (Symmetrie) braucht in der Doppelsumme der Gleichung, sie umfasst alle Fälle $i \neq j$, nur die Hälfte der Terme tatsächlich berechnet und diese Summe mit zwei multipliziert werden.

Zur Bedeutung der Kovarianzen, Rechenregeln dafür sowie Hinweise darüber, wie sich man sich allein durch unachtsame Aufstellung der Modellgleichung(en) „verdeckte“ Kovarianzen einhandeln kann, wird auf den Abschnitt A1 verwiesen.

WICHTIGER HINWEIS. In der Norm, Abschnitt 5.2.2, wird für „klassische“ Messverfahren, deren Auswertung noch keine Matrix-basierten Methoden erfordert, ein einfaches Modell angeführt. Das ist für viele Fälle komplett ausreichend. Allerdings wird darin empfohlen, die für die Nachweisgrenze vorgeschlagene implizite Gleichung durch das Verfahren der (numerischen) Iteration zu lösen. Tatsächlich lässt sich diese Gleichung direkt auflösen. Darauf basierend wird hier ein noch weiter gehend standardisiertes Modell vorgeschlagen, das dem Anwender die Unsicherheitsfortpflanzung abnimmt. Dazu wird auf Abschnitt 2 des Teils B dieses Allgemeinen Kapitels verwiesen.

2.2.2 Verfahren mit linearer Entfaltung

2.2.2.1 Grundlagen

Dieser Fall bedeutet im Bereich der Messanleitungen, dass oft eine Nettozählrate eines Messpräparats mehrfach hintereinander gemessen wird, z.T. auch mit gewissen Zeitabständen zwischen den Messungen. Die erhaltene Kurve der Zählraten $R_{\text{netto}}(t_i)$, über m Werte t_i der Zeit aufgetragen, ergibt eine Abkling- oder auch eine Aufbaukurve. Hierbei kann das gemessene Präparat auch mehrere Radionuklide enthalten, die alle zur Zählrate beitragen, allerdings, abhängig von den dazugehörigen Nachweiswahrscheinlichkeiten, mit unterschiedlichen Anteilen. Ziel ist es, die Aktivitäten der Radionuklide A_k zu ermitteln, indem Funktionen $\psi_k(t)$ (z.B. Abklingfunktionen) linear an die gemessenen Kurve der Nettozählrate „angepasst werden“:

$$R_{\text{netto}}(t_i) = \sum_{k=1}^n \psi_k(t_i) \cdot A_k \quad (2.6)$$

Die Bezeichnung „*lineare Entfaltung*“ ist darauf zurückzuführen, dass die rechte Seite der Gleichung (2.6) linear in den gesuchten (anzupassenden) Aktivitäten A_k ist; die n Funktionen $\psi_k(t_i)$ dagegen können in sich durchaus nicht-linear von anderen Parametern abhängen, dürfen aber nicht von A_k abhängen. Im statistischen Sinne handelt es sich um ein multivariates Verfahren; siehe auch **GUM S.2 (8)**.

Bei diesen Anwendungen wird nicht nur *eine* zu messende Größe betrachtet, Y , sondern *mehrere*, Y_k (Anzahl n). Hierfür wird nach der Norm das Modell der Auswertung allgemeiner gefasst, indem ein System von n funktionalen Beziehungen zugrundegelegt wird:

$$Y_k = G_k(X_1, \dots, X_m), \quad (k=1, \dots, n). \quad (2.7)$$

Schätzwerte y_k für die Messgrößen Y_k , ergeben sich, indem Schätzwerte x_i für die m Eingangsgrößen X_i ($i=1, \dots, m$) in Gleichung (2.7) eingesetzt werden:

$$y_k = G_k(x_1, \dots, x_m), \quad (k=1, \dots, n). \quad (2.8)$$

Die Notation in den beiden letzten Gleichungen ist eine andere als in Gl. (2.6). In Gl. (2.6) entspricht $R_{\text{netto}}(t_i)$ den x_i und die gesuchten Aktivitäten A_k entsprechen den y_k . Die Funktionen $\psi_k(t)$ werden an dieser Stelle noch nicht behandelt.

Das „Modell der Auswertung“ mit den Komponenten G_k , welches hier formal hingeschrieben wurde, ist an dieser Stelle noch gar nicht direkt verfügbar. Es ergibt sich erst aus der Wahl der dahinter stehenden Rechenvorschrift, die bei Verfahren mit linearer Entfaltung üblicherweise die *Methode der kleinsten Quadrate* (oder Least squares-Methode) ist. In dieser Methode werden die Gleichungen (2.6), in umgeschriebener Form, als *Bedingungsgleichungen* betrachtet, je eine Gleichung pro Messpunkt ($t_i, R_{\text{netto}}(t_i)$). Aus der Anwendung dieses Lösungsverfahrens ergeben sich die hier einfach mit G_k bezeichneten Funktionen.

Für die Ermittlung der Standardunsicherheiten der Messgrößen wird eine erweiterte Fassung der Gl. (2.5) verwendet, in Form einer kompletten *Kovarianzmatrix* $u(y_k, y_l)$, wie sie sich aus der allgemeineren Fassung der Unsicherheitsfortpflanzung ergibt (vgl. Abschnitt A1.1):

$$u(y_k, y_l) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \frac{\partial G_k}{\partial x_i} \frac{\partial G_l}{\partial x_j} u(x_i, x_j). \quad (2.9)$$

Die Schreibweise der partiellen Ableitungen, $\partial G_k / \partial x_i$, ist so zu verstehen, dass in $\partial G_k / \partial x_i$ die Eingangsgrößen wieder durch ihre Schätzwerte ersetzt wurden. Gleichung (2.9) zeigt, dass nun die ermittelten Werte der Messgrößen miteinander

korrelieren. Die partiellen Ableitungen können numerisch durch Differenzenquotienten genügend genau approximiert werden:

$$\frac{\partial G_k}{\partial x_i} = \frac{1}{\Delta x_i} \left(G_k \left(x_1, \dots, x_i + \frac{1}{2} \Delta x_i, \dots, x_m \right) - G_k \left(x_1, \dots, x_i - \frac{1}{2} \Delta x_i, \dots, x_m \right) \right) \quad (2.10)$$

In der Norm wird vorgeschlagen, hierfür $\Delta x_i = u(x_i)$ zu verwenden; es ist zweckmäßiger, diese Größe deutlich kleiner zu machen, z. B. $\min(10^{-5} \cdot x_i, u(x_i))$.

Matrix-Schreibweise. Bei der Darstellung der *Mathematik der (linearen und nicht-linearen) Entfaltung* wird von der Matrix-Schreibweise Gebrauch gemacht. Diejenigen Größen, Werte oder Funktionswerte, die mit demselben Buchstaben bezeichnet sind, werden jeweils zu einem Spalten-Vektor bzw. Spalten-Matrizen zusammengefasst und mit einem fett gedruckten Buchstaben gekennzeichnet. Spalten-Vektoren werden im Fließtext als transponierte Zeilen-Vektoren dargestellt. $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_m)^T$ und $\mathbf{g}(\mathbf{x}) = (G_1, G_2, \dots, G_n)^T$ sind Beispiele dafür. Beispiele für Matrizen sind die Unsicherheits- oder Kovarianzmatrizen, die $(m \times m)$ -Matrix $\mathbf{U}_x = (u(x_i, x_j))$ und die $(n \times n)$ -Matrix $\mathbf{U}_y = (u(y_k, y_l))$. Die partiellen Ableitungen aus Gl. (2.9) werden zur sogenannten „Ansprechmatrix“ $\mathbf{G}_x = (\partial G_k / \partial x_i)$ zusammengefasst. In dieser Schreibweise lassen sich die Gleichungen (2.8) und (2.9) wie folgt zusammenfassen:

$$\mathbf{y} = \mathbf{G}(\mathbf{x}) ; \quad \mathbf{U}_y = \mathbf{G}_x \mathbf{U}_x \mathbf{G}_x^T . \quad (2.11a,b)$$

Gleichung (2.11b) entspricht formal der Gl. (A1.2) in Abschnitt A1.2 und \mathbf{G}_x der Matrix \mathbf{C} . An dieser Stelle kennen wir \mathbf{G} bzw. \mathbf{G}_x aber noch nicht.

Für den *linearen Fall* greift man hierzu auf die in Gl. (2.6) beispielhaft angeführte Gleichung zurück, die man in der Notation der ISO-Norm wie folgt schreibt:

$$x_i = \sum_{k=1}^n \psi_k(t_i) \cdot Y_k , \quad \text{oder in Matrix-Schreibweise: } \mathbf{x} = \mathbf{A} \mathbf{Y} \quad (2.12)$$

Hier tritt die neue $(m \times n)$ -Matrix \mathbf{A} auf, deren Elemente durch $A_{ik} = \frac{\partial x_i}{\partial Y_k} = \psi_k(t_i)$

definiert sind, d.h. durch die Werte der Funktionen ψ_k (z.B. der Abklingkurven). \mathbf{A} wird in der Literatur auch als Jacobi-Matrix (engl.: Jacobian matrix) bezeichnet. Die Durchführung der Minimierung mit der Methode der kleinsten Quadrate, deren Schritte hier nicht aufgeführt werden, führt zu folgenden Ergebnissen:

$$\mathbf{y} = \mathbf{U}_y \mathbf{A}^T \mathbf{U}_x^{-1}(\mathbf{x}) \mathbf{x} ; \quad \mathbf{U}_y = \left(\mathbf{A}^T \mathbf{U}_x^{-1}(\mathbf{x}) \mathbf{A} \right)^{-1} . \quad (2.13a,b)$$

Jetzt können hiermit neue Werte der Eingangsgrößen, nämlich ausgeglichene Werte, dargestellt werden, im m -Vektor \mathbf{z} zusammengefasst:

$$\mathbf{z} = \mathbf{A} \mathbf{y} ; \quad \mathbf{U}_z = \mathbf{A} \mathbf{U}_y \mathbf{A}^T . \quad (2.14a,b)$$

Die durchgeführte Minimierung führt zu einem minimalen Wert des Chi-Quadrat von:

$$\chi_{\min}^2 = \mathbf{x}^T \mathbf{U}_x^{-1}(\mathbf{x}) \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{z}) \quad (2.15)$$

Vergleicht man abschließend den Ausdruck aus Gl. (2.11a) mit dem entsprechenden aus Gl. (2.13a), bekommt man einen Hinweis darauf, welche komplexe Struktur das Modell $\mathbf{G}(\mathbf{x})$ hat.

Die vorstehenden Ausführungen gelten sowohl für den genau bestimmten Fall (gleiche Anzahl von Gleichungen und Unbekannten, \mathbf{A} quadratisch) als auch für den überbestimmten Fall, wenn mehr Gleichungen (Messungen) als Unbekannte vorliegen (\mathbf{A} nicht-quadratisch).

Für eine erweiterte Darstellung der linearen Entfaltung wird auf den Abschnitt 2 des Teils C dieses allgemeinen Kapitels verwiesen.

2.3 Berechnung der Standardunsicherheit $\tilde{u}(\tilde{y})$ als Funktion der Messgröße

Das in der Norm vorgeschlagene Verfahren zur Ermittlung von Erkennungsgrenze und Nachweisgrenze erfordert die Einführung einer Funktion $\tilde{u}(\tilde{y})$, welche die Standardunsicherheit als Funktion des wahren Werts \tilde{y} der Messgröße bzw. eines dafür angenommenen Werts darstellt. Diese Funktion, man kann sie als *Unsicherheitsfunktion* bezeichnen, ist im Rahmen der Auswertung der Messung auf ähnliche Weise wie $u(y)$ zu ermitteln, z.B. unter Anwendung der Unsicherheitsfortpflanzung nach ISO GUM (1).

Die Standardunsicherheit $u(y)$ ist zunächst gar nicht direkt von y abhängig, sondern nur von den x_i . Zur nachträglich herzustellenden Abhängigkeit von y greift man auf genau diejenige Eingangsgröße zurück, bei deren Messung die im Messpräparat enthaltene Aktivität aus der Probe erfasst wird; das ist in der Regel die Bruttozählrate, die für das Folgende o.B.d.A. als x_1 bezeichnet wird. Weiterhin

kann in den allermeisten Fällen davon ausgegangen werden, dass sich die Unsicherheit $u(x_1)$ als eine Funktion $h(x_1)$ darstellen lässt. Für die Bruttozählrate x_1 , üblicherweise als R_b bezeichnet, lautet diese Funktion (mit t_m als Messdauer):

$$u(x_1) = h(x_1) = \sqrt{\frac{x_1}{t_m}} \equiv \sqrt{\frac{R_b}{t_m}} \quad (3.16)$$

Zunächst ersetzt man y durch \tilde{y} und löst damit das Modell, Gleichung (3.3), nach $\tilde{x}_1 = x_1(\tilde{y})$ auf; dies ist eine Art von Umkehrung der Modellgleichung. Diesen Wert setzt man in Gl. (3.16) ein, geht mit dem daraus erhaltenen Wert $u(\tilde{x}_1)$ dann in die Gleichung (3.4) zur Unsicherheitsfortpflanzung hinein und erhält $\tilde{u}(\tilde{y})$, entweder als Wert, wenn man dieses rein numerisch ausführt, oder als Funktion, wenn man Gl. (3.4) als Formel ausschreibt und Gl. (3.16) darin einsetzt:

$$\tilde{u}^2(\tilde{y}) = \left(\frac{\partial G}{\partial x_1} \right)^2 u^2(\tilde{x}_1) + \sum_{i=2}^m \left[\left(\frac{\partial G}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) \right] = \left(\frac{\partial G}{\partial x_1} \right)^2 \frac{\tilde{R}_b}{t_m} + \sum_{i=2}^m \left[\left(\frac{\partial G}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) \right] \quad (3.17)$$

Bei Matrix-basierten Verfahren (lineare Entfaltung) wird zur Ermittlung der Unsicherheitsfunktion entsprechend vorgegangen. Ist das Element y_1 des Vektors \mathbf{y} diejenige Größe, für die Erkennungs- und Nachweisgrenze zu berechnen ist, wird in \mathbf{y} der Schätzwert y_1 durch \tilde{y}_1 ersetzt, was zu einem neuen Vektor $\tilde{\mathbf{y}} = (\tilde{y}_1, y_2, \dots, y_n)^\top$ führt, worin die Werte der restlichen y_i bereits die angepassten Schätzwerte sind. Mit diesem (modifizierten) Vektor wird dann ein neuer Vektor \mathbf{x} der Eingangsgrößen berechnet, mit dem Wert $\tilde{\mathbf{x}} = \mathbf{A} \tilde{\mathbf{y}}$; letzteres gilt nur für den linearen Fall. Man beachte, dass dies insofern einen kleinen Unterschied zum einfacheren Fall in Gl. (3.17) darstellt, als jetzt nicht nur der Wert x_1 modifiziert wird, sondern alle Elemente von \mathbf{x} simultan. Dieser Unterschied macht aber Sinn: im einfacheren Fall stellten die x_i ganz unterschiedliche Eingangsgrößen dar, während hier die x_i nur unterschiedliche Werte derselben Art von Größe repräsentieren, z.B. der Nettozählrate als Funktion der Zeit (Abklingkurve); es wäre falsch, nur einen einzelnen Punkt der Kurve zu verändern. Entsprechend Gl. (3.13b) erhält man nun als die gesuchte Unsicherheitsfunktion $\tilde{\mathbf{u}}_{\mathbf{y}}$, wobei die innere Klammer im folgenden Ausdruck als Argument von $\mathbf{U}_{\mathbf{x}}^{-1}$ zu verstehen ist:

$$\tilde{\mathbf{u}}_{\mathbf{y}} = \left(\mathbf{A}^\top \mathbf{U}_{\mathbf{x}}^{-1} (\mathbf{A} \tilde{\mathbf{y}}) \mathbf{A} \right)^{-1} . \quad (3.18)$$

Es wird abschließend darauf hingewiesen, dass man die Standardunsicherheit $\tilde{u}(\tilde{y})$ (Unsicherheitsfunktion) nicht explizit aufzustellen braucht, wenn man für die nicht-matrix-basierten Verfahren die charakteristischen Grenzen nach Abschnitt 3.1 ermittelt.

Falls es schwierig wird, $\tilde{u}(\tilde{y})$ mit einer analytischen Formel darzustellen, empfiehlt die Norm, auf die Interpolation zwischen zwei bekannten Werten der Unsicherheit auszuweichen. Zu näheren Einzelheiten wird auf den Abschnitt 5.3.3 der Norm verwiesen.

2.4 Festlegung der charakteristischen Grenzen und Beurteilungen

Die folgenden Abschnitte wurden mehr oder weniger direkt von DIN ISO 11929 übernommen. Es sei vorweg erwähnt, dass die hier vorgestellten Definitionen im Ergebnis noch weitgehend denen entsprechen, wie sie in DIN 25482-1 (9) und in der alten Fassung des Kapitels Nachweisgrenzen dargestellt wurden.

2.4.1 Festlegung der Erkennungsgrenze

Definition nach DIN ISO 11929:

Die Erkennungsgrenze y^* für die nicht-negative Messgröße Y , die einen betrachteten physikalischen Effekt quantifiziert, ist derjenige Wert des Schätzers Y , bei dessen Überschreitung durch einen ermittelten Wert von Y , das primäre Messergebnis y , gefolgert wird, dass der physikalische Effekt vorliegt. Andernfalls wird angenommen, dass dieser Effekt nicht vorliegt. Liegt der physikalische Effekt in Wirklichkeit nicht vor, führt diese Entscheidungsregel höchstens mit der vorgegebenen Wahrscheinlichkeit α zu der dann falschen Entscheidung, der Effekt liege vor (Fehler 1. Art).

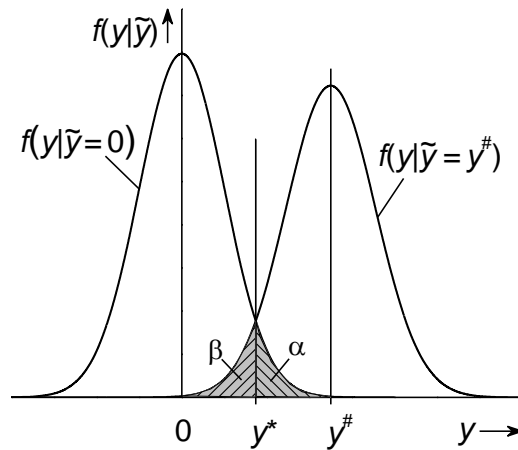


Abbildung 2.1: Zusammenhang zwischen Erkennungs- und Nachweisgrenze, y^* und $y^\#$, und den Wahrscheinlichkeiten α und β .

Ein ermitteltes primäres Messergebnis y für die nicht-negative Messgröße weist nur dann signifikant darauf hin, dass der wahre Wert der Messgröße von null verschieden ist ($\tilde{y} > 0$), wenn es unter der Annahme von $\tilde{y} = 0$ genügend unwahrscheinlich ist. Das primäre Messergebnis y muss dazu größer sein als die Erkennungsgrenze, die wie folgt mit Hilfe der Unsicherheitsfunktion (s. den vorangegangenen Abschnitt) definiert wird:

$$y^* = k_{1-\alpha} \cdot \tilde{u}(0) . \quad (3.19)$$

2.4.2 Festlegung der Nachweisgrenze

Definition nach DIN ISO 11929:

Die Nachweisgrenze $y^\#$ ist der kleinste wahre Wert der Messgröße, für den bei Anwendung der Entscheidungsregel nach Abschnitt 2.4.1 die Wahrscheinlichkeit dafür, fälschlich anzunehmen, dass der physikalische Effekt nicht vorliegt (Fehler 2. Art), höchstens gleich der vorzugebenden Wahrscheinlichkeit β ist. Die Nachweisgrenze $y^\#$ wird als kleinste Lösung der Gleichung

$$y^\# = y^* + k_{1-\beta} \cdot \tilde{u}(y^\#) \quad (3.20)$$

festgelegt. Es gilt immer: $y^\# \geq y^*$.

Gleichung (3.20) ist eine implizite Gleichung, ihre rechte Seite hängt selbst von $y^\#$ ab. Die Nachweisgrenze lässt sich durch Auflösen der quadratischen Gleichung (3.20) nach $y^\#$ berechnen, oft jedoch mag es zweckvoller sein, die Gleichung durch

numerisch durchgeführte Iteration zu lösen. Letzteres wird durch wiederholtes Einsetzen einer Näherung \tilde{y}_i in die rechte Seite von Gl. (3.20) erreicht, woraus sich jeweils eine verbesserte Näherung $\tilde{y}_{i+1} = y^* + k_{1-\beta} \cdot \tilde{u}(\tilde{y}_i)$ ergibt. Der Wert $\tilde{y}_0 = y^* \cdot (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) / k_{1-\alpha}$ kann als Anfangsnäherung verwendet werden. Diese Iteration konvergiert in den allermeisten Fällen.

2.4.3 Festlegung der Vertrauensgrenzen

Die Vertrauensgrenzen als Grenzen eines Vertrauensbereichs sind zu einem nach Abschnitt 2.4.1 als vorhanden erkannten physikalischen Effekt so anzugeben, dass der Vertrauensbereich den wahren Wert der Messgröße mit der vorzugebenden Wahrscheinlichkeit $1-\gamma$ enthält. Die im Folgenden angeführten Vertrauensgrenzen berücksichtigen die Kenntnis, dass die Messgröße nichtnegativ ist.

Die Kenntnis, dass die Messgröße nichtnegativ ist, bedeutet hier, dass die Verteilungskurve von $u(y)$, die eine Gaußverteilung ist, bei null abgeschnitten wird, d.h., $u(y) = 0$ für $y < 0$. Bei Vorgabe der zu den Vertrauensgrenzen gehörenden Wahrscheinlichkeit $1-\gamma$ ergeben sich die Werte der unteren und oberen Vertrauensgrenzen, y^\triangleleft und y^\triangleright , mit Hilfe von Quantilen k_p und k_q der standardisierten Normalverteilung:

$$y^\triangleleft = y - k_p \cdot u(y) \quad ; \quad p = \omega \cdot (1 - \gamma / 2) \quad (3.21)$$

$$y^\triangleright = y + k_q \cdot u(y) \quad ; \quad q = 1 - \omega \gamma / 2 \quad (3.22)$$

mit:

$$\omega = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{y/u(y)} \exp\left(-\frac{v^2}{2}\right) dv = \Phi(y/u(y)). \quad (3.23)$$

$\Phi(t)$ ist hier die Verteilungsfunktion der standardisierten Normalverteilung. Mit ihrer Umkehrfunktion werden die Quantile k_p und k_q berechnet: $k_p = \Phi^{-1}(p)$ und $k_q = \Phi^{-1}(q)$.

Die Vertrauensgrenzen liegen in der Regel weder symmetrisch zu y noch zum besten Schätzwert \hat{y} (s. nächster Abschnitt), jedoch sind die Wahrscheinlichkeiten, dass die Messgröße kleiner y^\triangleleft oder größer y^\triangleright ist, beide gleich $\gamma/2$. Es gelten die Beziehungen $0 < y^\triangleleft < y^\triangleright$. Es darf $\omega=1$ gesetzt werden, wenn $y \geq 4u(y)$. Nur in letzterem Fall gelten die zu y symmetrischen Näherungen:

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

2.4.4 Beurteilung eines Messergebnisses (Bester Schätzwert, nach Bayes)

Das ermittelte primäre Messergebnis y für die Messgröße ist mit der Erkennungsgrenze y^* zu vergleichen. Ist $y > y^*$, so gilt der durch die Messgröße quantifizierte physikalische Effekt als vorliegend erkannt. Anderenfalls wird entschieden, dass der Effekt nicht vorliegt.

Ist $y \geq y^*$, ergibt sich mit dem nach Gl. (3.23) berechneten ω der beste Schätzwert \hat{y} der Messgröße:

$$\hat{y} = y + \frac{u(y) \exp\left(-\frac{y^2}{2 u^2(y)}\right)}{\omega \sqrt{2\pi}} \quad (3.24)$$

Die zu \hat{y} gehörende Standardunsicherheit lautet:

$$u(\hat{y}) = \sqrt{u^2(y) - (\hat{y} - y) \cdot \hat{y}} \quad (3.25)$$

Die Lage des besten Schätzwerts und der Vertrauensgrenzen kann der folgenden Abbildung 2.2 entnommen werden.

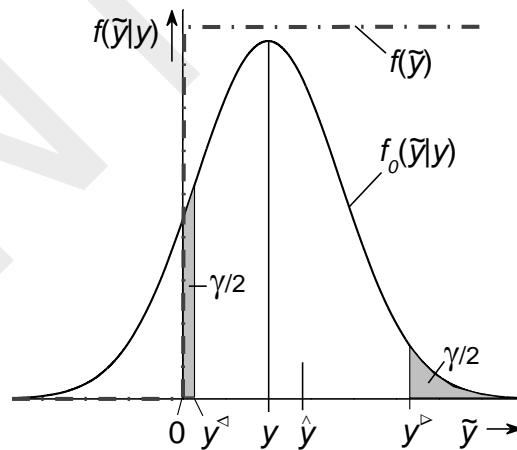


Abbildung 2.2: Der beste Schätzwert \hat{y} und die Vertrauensgrenzen, y^{\triangleleft} und y^{\triangleright} , in Abhängigkeit von der Wahrscheinlichkeit γ . $f(\tilde{y})$ ist der Modell-Prior (s. Abschnitt 3.1); $f_0(\tilde{y} | y)$ ist die Wahrscheinlichkeitsfunktion für den wahren Wert \tilde{y} , wenn zur Messgröße Y der gemessene Wert y und die Unsicherheit $u(y)$ gegeben

sind („Likelihood“).

ANMERKUNG 1: Wenn der beste Schätzwert \hat{y} und seine Standardunsicherheit $u(\hat{y})$ berechnet werden, kann auf die Erfassung/Aufzeichnung des primären Messergebnisses y und seiner Standardabweichung $u(y)$ verzichtet werden.

ANMERKUNG 2: Auch wenn die Entscheidungsregel für die Erkennungsgrenze nicht benutzt wird und wenn $y < y^*$, können der beste Schätzwert \hat{y} und seine Standardunsicherheit $u(\hat{y})$ berechnet werden.

Es gelten die Beziehungen $y < \hat{y}$, $0 < \hat{y}$ und $y^{\triangleleft} < \hat{y} < y^{\triangleright}$ sowie $u(\hat{y}) < u(y)$ und $u(\hat{y}) < \hat{y}$. Überdies gelten für $y \geq 4u(y)$ die Näherungen: $\hat{y} = y$ und $u(\hat{y}) = u(y)$.

2.4.5 Beurteilung eines Messverfahrens

Die Entscheidung, ob ein anzuwendendes Messverfahren gestellten Anforderungen bezüglich der Nachweisgrenze des durch die Messgröße quantifizierten physikalischen Effekts genügt, wird durch Vergleich der Nachweisgrenze $y^{\#}$ mit dem vorgegebenen Richtwert y_R getroffen. Ist $y^{\#} > y_R$ oder besitzt Gl. (3.20) keine Lösung $y^{\#}$, so ist das Messverfahren für den vorgesehenen Zweck hinsichtlich der Anforderungen nicht geeignet.

Um im Falle $y^{\#} > y_R$ Abhilfe zu schaffen, kann es oftmals genügen, im Messverfahren größere Messdauern bzw. Impulsanzahlen vorzuzählen, wodurch die Nachweisgrenze verkleinert wird.

2.5 Besonderheit bei Low-Level-Anwendungen

Werden bei einer Messung N Impulse während der Messdauer t gezählt, unabhängig davon ob mit Messzeitvorwahl oder Impulsvorwahl gearbeitet wird, folgt das Produkt $\tilde{R} \cdot t$ einer Gammaverteilung, falls N Poisson-verteilt ist, wobei \tilde{R} als Zufallsvariable betrachtet wird. Dann sind der beste Schätzwert R der Zählrate und die Standardunsicherheit $u(R)$ gegeben durch:

$$R = E(\tilde{R}) = N / t; \quad u^2(R) = \text{Var}(\tilde{R}) = N / t^2 = R / t$$

Der Fall $N=0$ führt zu $u(R)=0$. Dies wird in der Praxis als unrealistisch angesehen, da man bei einer endlichen Messdauer nie sicher sein, dass tatsächlich $\tilde{R} = 0$ gilt, wenn kein Impuls registriert wurde. Ein anderes Problem entsteht hieraus, wenn z.B. bei Least-squares-Anpassungen durch $u^2(R)$ dividiert werden soll. Dies Problem kann vermieden werden, wenn N durch $N+1$ ersetzt wird; hierzu wird auf den Anhang F.1 der Norm verwiesen.

2.6 Numerische Probleme

Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass es in Abhängigkeit von Eingangsgrößen und deren Unsicherheiten, z. B. oft durch eine recht große Unsicherheit des Kalibrierfaktors bedingt, zu numerischen Problemen bei der Lösung der Gl. (2.20) kommen kann. Bei der iterativen Lösung dieser Gleichung tritt dann z.B. keine Konvergenz ein. Dazu wird auf das Ende des Abschnitts 2.3 des Teils B dieses Kapitels verwiesen.

3 Hinweise für die Praxis

3.1 Wahl der Irrtumswahrscheinlichkeiten α , β und γ sowie der Quantile der Normalverteilung

In Tabelle 4.1 und der dazugehörenden Abbildung 4.1 sind die Quantile der Normalverteilung mit den entsprechenden Irrtums- bzw. Fehlerwahrscheinlichkeiten dargestellt.

Tabelle 3.1: Quantile der Normalverteilung

Wahrscheinlichkeit		Wert für	Vertrauensniveau	Wert für
α oder β	$1-\alpha$ oder $1-\beta$	$k_{1-\alpha}$ oder $k_{1-\beta}$	$1-\gamma$	$k_{1-\gamma/2}$
16 %	84 %	1,000	68,3 %	1,000
5 %	95 %	1,645	90,0 %	1,645
1 %	99 %	2,326	95,5 %	2,000
0,14 %	99,9 %	3,000	99,7 %	3,000

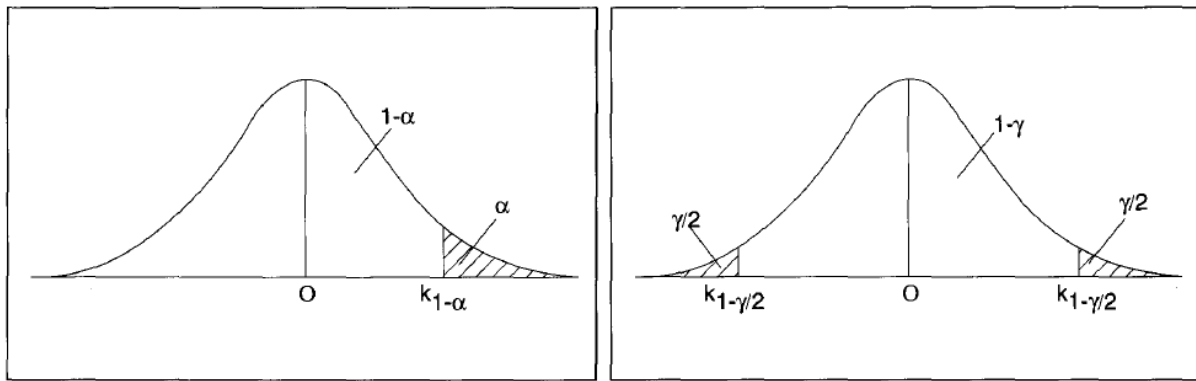


Abb. 3.1: Quantile der Normalverteilung

Spezielle Empfehlung für die Irrtumswahrscheinlichkeit α

Für die Gammaskopimetrie gibt es frühe experimentelle Hinweise, dass automatisch arbeitende Peaksuchverfahren auch eine gewisse Anzahl von Peaks finden, die in Wahrheit keine sind (Head, 1972 (10)). Head verwendete die vom Compton-Untergrund B (in Impulsen/Kanal) abhängige mittlere Peakfläche A dieser unsinnigen („fraudulent“) Peaks und deren aus ihrer Streuung ermittelten Unsicherheit $u(A)$ zur Darstellung der Erkennungsgrenze: $A^* = A + k_{1-\alpha} \cdot u(A)$. Die nachstehende kleine Tabelle zeigt die von ihm erhaltenen Werte (alle Angaben in Impulsen). Die in der 5. Spalte angeführten, mit $\alpha = 5\%$ nach ISO 11929 berechneten Erkennungsgrenzen unterschreiten diejenigen von Head (Spalte 4) deutlich.

B	A	$u(A)$	A^* ($\alpha=0,05$) (Head)	A^* ($\alpha=0,05$) (ISO 11929)	A^* ($\alpha=0,0014$) (ISO 11929)
10	12	4,5	19	18	33
100	50	19	81	57	104
1000	206	78	334	179	327
10000	840	320	1366	568	1035
100000	3500	1300	5639	1795	3273

Aus der Berücksichtigung dieses Phänomens ergibt sich, dass eine für die Erkennungsgrenze üblicherweise empfohlene Irrtumswahrscheinlichkeit von $\alpha = 5\%$, entsprechend $k_{1-\alpha} = 1,645$, deutlich zu klein ist, jedenfalls dann, wenn der Effekt nicht berücksichtigt wird. Letzteres immer wieder neu nach dem Vorgehen von Head zu testen, ist nicht praktikabel. Zu seiner Kompensation wird stattdessen

einfach die Irrtumswahrscheinlichkeit auf 0,14 % erniedrigt (letzte Spalte). Obwohl diese Werte noch zu klein erscheinen, hat sich dieses Vorgehen in der Vergangenheit bewährt. Daher wird für die Gammaskpektrometrie weiterhin empfohlen, $\alpha=0,14\%$ entsprechend $k_{1-\alpha}=3,0$ zu verwenden.

Dies wird über die Gammaskpektrometrie hinaus für alle anderen Messverfahren ebenfalls empfohlen.

Es sei darauf hingewiesen, dass erst kürzlich von Korun et al. (2010 (11)) eine ähnliche Untersuchung wie die eben zitierte durchgeführt wurde; dabei wurden die in Aktivitäten umgerechnete Zählraten bei Messungen von Trinkwasserproben betrachtet. Die Erkennungsgrenze wurde wie die oben von Head (10) zitierte angesetzt.

3.2 Nachweis- und Erkennungsgrenzen bezogen auf einen bestimmten Zeitpunkt

Die Nachweis- bzw. Erkennungsgrenzen sind mittels Division durch den Abklingfaktor $f(t_A, t_m, A_r)$ auf den Zeitpunkt der Probenahme zu beziehen:

$$f(t_A, t_m, \lambda_r) = e^{-\lambda_r t_A} \cdot \frac{1 - e^{-\lambda_r t_m}}{\lambda_r t_m} = e^{-\lambda_r t_A} \cdot \frac{1}{f_3} ; \quad \lambda_r = \frac{\ln 2}{t_r} \quad (3.1)$$

Mit dem zweiten Faktor hierin wird die Abnahme der Aktivität während der Messdauer ebenfalls erfasst.

Die Berechnung von Abklingfaktoren für ein zu bestimmendes Radionuklid, das aus einer Zerfallsreihe durch Zerfall eines oder mehrerer Vorgänger-Radionuklide nachgebildet wird, kann sehr viel komplexer werden. Hierfür werden im Prinzip die Bateman-Gleichungen, erweitert um Verzweigungsverhältnisse und ggf. Exhalationsraten, herangezogen; dazu wird auf ein **spezielles Kapitel „Zerfallsreihen“** hingewiesen. (Dazu wird auch die Bereitstellung entsprechender Software-Tools erforderlich sein).

Die folgende Tabelle zeigt in Ergänzung zur Gleichung (3.1) weitere Zerfallsfunktionen und ihre über die Messdauer gemittelten Darstellungen.

	Funktion $f(t)$	Wert der über die Dauer von t_A bis t_A+t_m (Messdauer) gemittelten Funktion

1.	einfache Abklingfunktion	$e^{-\lambda_1 t}$	$e^{-\lambda_1 t_A} \cdot \frac{1 - e^{-\lambda_1 t_m}}{\lambda_1 t_m}$
2.	komplette Aufbaufunktion des Tochternuklids beim Mutter/Tochter-Zerfall	$\frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t})$	$\frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \left(e^{-\lambda_1 t_A} \cdot \frac{1 - e^{-\lambda_1 t_m}}{\lambda_1 t_m} - e^{-\lambda_2 t_A} \cdot \frac{1 - e^{-\lambda_2 t_m}}{\lambda_2 t_m} \right)$
3.	Näherung von 2. für den Fall $\lambda_1 \ll \lambda_2$	$(1 - e^{-\lambda_1 t})$	$1 - e^{-\lambda_1 t_A} \cdot \frac{1 - e^{-\lambda_1 t_m}}{\lambda_1 t_m}$

3.3 Besonderheiten bei Radionukliden mit kleinen Halbwertszeiten

Bei Radionukliden mit *kleinen* Halbwertszeiten, die *nicht* sehr viel größer als die Messdauer sind, oder gar kleiner, muss beachtet werden, dass die der Zählstatistik zugrunde liegende Poisson-Verteilung nicht mehr anwendbar ist. In diesem Fall müsste die „Ruark-Devol-Verteilung“ verwendet werden (siehe Spyrou et al., 1981 (12); Salma & Zemplén-Papp, 1992 (13)). Unter der Voraussetzung, dass die integrale Zählung während der gesamte Messdauer t_m erfolgt, zeigt die folgende Übersicht die Unterschiede zwischen beiden Verteilungen hinsichtlich ihrer Erwartungswerte E und Varianzen V der während der Messung gezählten Impulsanzahlen N_m , wobei N die zu Beginn der Messung vorliegende Anzahl von Atomen ist; ε bezeichnet die Nachweiswahrscheinlichkeit. Das Produkt der Zerfalls-Wahrscheinlichkeit $(1 - \exp(-\lambda t_m))$ eines Atoms während der Dauer t_m und der Nachweiswahrscheinlichkeit ε stellt den einen Parameter $p = \varepsilon \cdot (1 - \exp(-\lambda t_m))$ einer Binomialverteilung dar, N ist der andere.

	Poisson-Verteilung	Ruark-Devol-Verteilung mit Einbeziehung von ε
Erwartungswert E	$N \lambda t_m \cdot \varepsilon$	$N \cdot \left[\varepsilon \cdot (1 - e^{-\lambda t_m}) \right] = N \cdot p = N_m$

Varianz V	$N \lambda t_m \cdot \varepsilon$	$N \cdot \left[\varepsilon \cdot \left(1 - e^{-\lambda t_m} \right) \right] \cdot \left[1 - \varepsilon \cdot \left(1 - e^{-\lambda t_m} \right) \right] =$ $= N \cdot p \cdot (1 - p) = N_m \cdot (1 - p)$ $= N_m \cdot \left[1 - \varepsilon \cdot \left(1 - e^{-\lambda t_m} \right) \right]$
-------------	-----------------------------------	--

Daraus geht hervor, dass im Unterschied zur Poisson-Verteilung bei der Binomial-Verteilung nach Ruark-Devol die Varianz um den Faktor $(1-p) = (1-\varepsilon \cdot (1-\exp(-\lambda t_m)))$ kleiner als der Erwartungswert ist, ein Effekt, der auch als „underdispersion“ bezeichnet wird (Semkow, 1999 (14)). Dies bedeutet für die gemessene Impulsanzahl N_m nach der Ruark-Devol-Verteilung, in für die Praxis besser verwendbarer Schreibweise:

$$E(N_m) = N_m \quad \text{und} \quad V(N_m) = N_m \cdot (1-p). \quad (3.2)$$

In der folgenden Abbildung 3.2 ist der sogenannte Dispersionskoeffizient (Verhältnis V/E), bzw. die Wurzel daraus, dargestellt, als Funktion von λt_m und der Nachweiswahrscheinlichkeit ε . $\sqrt{V/E}$ entspricht dem Verhältnis von tatsächlicher zur Poisson-Standardabweichung. Sie zeigt, dass für λt_m deutlich oberhalb 0,1 schon mit merklichen Abweichungen von dem Verhalten der Poisson-Verteilung zu rechnen ist, umso mehr, je größer die Nachweiswahrscheinlichkeit ist.

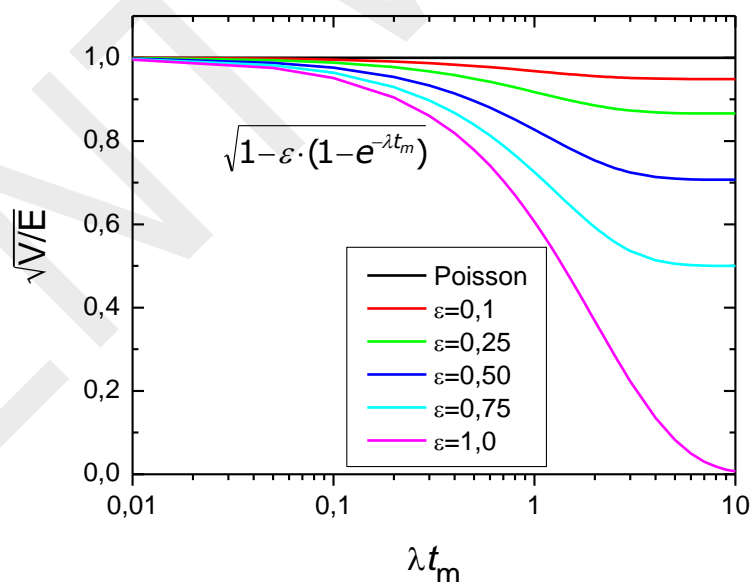


Abb. 3.2: Abhängigkeit von $\sqrt{V/E}$ von λt_m , dargestellt für Poisson-Verteilung (horizontale Kurve) und Binomial-Verteilung, mit ε als Kurvenparameter. Voraussetzung: die Zählung von Impulsen erfolgt integral über die gesamte Messdauer t_m . Die Kurven sind mit anstei-

gendem ε „von oben nach unten“ sortiert, für kleines ε ist die Abweichung vom Poisson-Verhalten also am geringsten.

Das Lehrbuch von Gilmore (2008 (15)) für den Praktiker in der Gammaskpektrometrie gibt ebenfalls einen Hinweis zu diesem Problem in Form alternativer Gleichungen zu den Gl. (3.2), mit $p=\varepsilon\cdot(1-\exp(-\lambda t_m))$:

$$E(N_m) = N_m + (1-p) \quad \text{und} \quad V(N_m) = (N_m + 1) \cdot (1-p). \quad (3.3)$$

Für diese abweichende Darstellung wurde offenbar ein Bayes'sches Verfahren angewendet, das nicht näher erläutert wird. Eine ausreichende Information zur Bayes'schen Behandlung der Binomialverteilung, für bekanntes p , aber unbekanntes N , findet man jedoch bei Semkow (2007 (16)). In dem Bayes-Verfahren wird dort ein „nicht-informativer N -Prior“ des Typs $N^{(c-1)}$ mit einem Parameter c verwendet. Nach kleinen Umformungen der in dem Artikel aufgeführten Gleichungen (25) erhält man als Ergebnis daraus die Gl. (3.2), wenn man $c=0$ setzt („Jaynes“-Prior), oder die Gl. (3.3) für $c=1$ (gleichförmiger Prior). In Bezug auf das in Abb. 3.2 dargestellte $\sqrt{V/E}$ bedeuten die Gleichungen (3.3), dass diese Größe zusätzlich noch von N_m selbst abhängt; allerdings unterscheiden sich die Kurven nur für recht kleine Werte von N_m minimal von denen in der Abbildung.

Die Gl. (3.3) können als die zum Poisson-Fall analoge „ $N+1$ “-Regel (vgl. Abschnitt 3.5) der Binomialverteilung angesehen werden.

Als praktisches Beispiel dafür, dass man leicht „unbemerkt“ in diesen Bereich kommen kann, sei hier die Beta-Messung von Ac-228 erwähnt, das zuvor von Ra-228 abgetrennt wurde und seitdem während der Messung mit einer Halbwertszeit von etwa 6 Stunden zerfällt. Dehnt man die Messung z. B. auf bis zu 10 Stunden aus, entspricht dies einem λt_m von etwa 1,16. Dafür beträgt nach Abb. 3.2 mit $\varepsilon \approx 0,35$ die Abweichung der Standardabweichung vom Poisson-Verhalten ca. 15 %.

Bei Messsystemen mit größerer Nachweiswahrscheinlichkeit, wie z.B. dem Flüssigkeitsszintillationszähler, wird dieser Effekt noch deutlicher. Bei der Messung mit Ge-Detektoren braucht man diesen Effekt in der Regel wohl nicht zu beachten, solange sich die Messprobe außerhalb des Detektors befindet, da die Nachweiswahrscheinlichkeit dann deutlich kleiner ist. Bei Verwendung der Bohrloch-Geometrie dagegen, mit höherer Nachweiswahrscheinlichkeit, sollte dieser Effekt wieder beachtet werden.

Auf der Basis dieser Betrachtung ist nach Spyrou et al. (12) zu empfehlen, dass bei einer kleineren Halbwertszeit die Messdauer so begrenzt wird, dass das Produkt λt_m einen Wert von etwa 1,0 nicht überschreitet. Dies bedeutet, dass die Messdauer kleiner als das 1,4-fache der Halbwertszeit sein sollte.

Ein anderer Ansatz zur experimentellen Überprüfung (Multiscaling-Verfahren) besteht darin, die Gesamt-Messdauer t_m in sehr viele gleich große Intervalle t_E ($t_m = n \cdot t_E$), Anzahl n (z. B. 4096), zu unterteilen. Daraus erhält man eine Häufigkeitsverteilung der in den Einzelintervallen t_E gemessenen Impulsanzahlen. Von Müller (17) wurde eine theoretische Beschreibung dieser Verteilung entwickelt. Abbildung 3.3 zeigt die nach Müller berechneten zu erwartenden Wahrscheinlichkeitsdichten ${}_{\lambda}P(k)$ für verschiedene Verhältnisse t_m/t_r . Deren Form, die für größere Verhältnisse t_m/t_r deutlich von derjenigen einer Poisson-Verteilung eindrucksvoll abweicht, wurde durch z. B. Salma und Zemplén-Papp (18,12) experimentell bestätigt.

Müller (17) kam zu dem Schluss, dass bei $\lambda t_m = 1$ die Abweichung von der Poisson-Statistik schon deutlich ist. Salma und Zemplén-Papp kommen bei ihrer experimentellen Untersuchung zu der deutlicheren Empfehlung, dass t_m/t_r den Wert 0,5 nicht überschreiten sollte, der man sich anschließen sollte. Auf der Basis dieser Empfehlung, d. h. $\lambda t_m < 0,35$, muss dann der Wert der Messdauer-bezogenen Zerfallskorrektur mit $f_3 = \lambda t_m / (1 - \exp(-\lambda t_m))$ kleiner als etwa 1,2 sein.

Wenn einem die nach dieser Empfehlung gewählte Gesamtmessdauer von $t_r/2$ (ca. 3 h in dem oben erwähnten Ra-228/Ac-228-Anwendungsfall) zu klein erscheint und man auf die sich zeitlich anschließende(n) Zählrate(n) nicht verzichten möchte, kann man eine Abklingkurve aufnehmen, die aus z.B. mehreren Einzelmessdauern von weniger als $t_r/2$ besteht. Die Auswertung dieser Abklingkurve, die nach Teil C dieses Kapitels erfolgt, da es sich nun um ein Verfahren mit linearer Entfaltung handelt, ist gegenüber einer einzelnen Messung mit einer Gesamtmessdauer von deutlich mehr als t_r die eindeutig bessere Lösung.

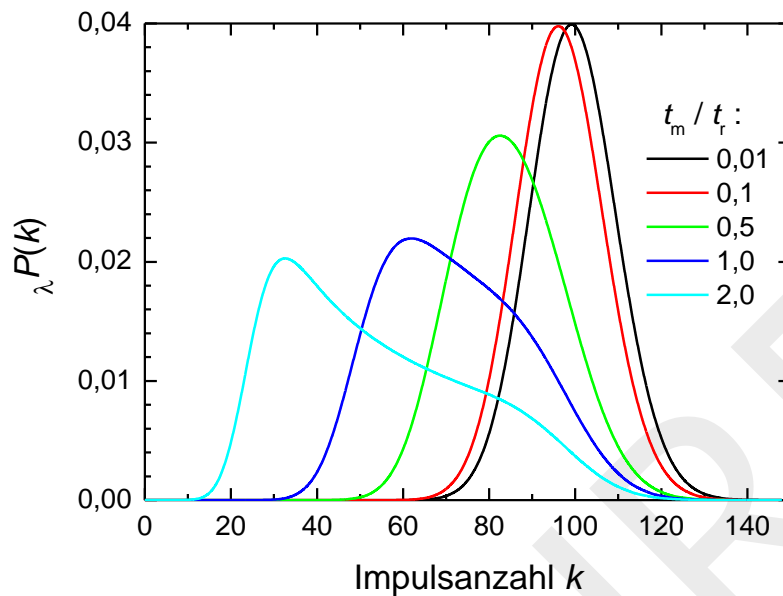


Abb. 3.3: Für verschiedene Verhältnisse t_m/t_r berechnete Wahrscheinlichkeitsdichten der Impulsanzahlen k , die während der Einzelmessdauern t_E , über die Gesamtmessdauer t_m gesammelt, erwartet werden. Die Kurven sind, von rechts nach links gehend, den aufsteigenden Werten t_m/t_r zugeordnet. Als Anfangswert für $(R \cdot t_E)$ wurden 100 Impulse vorgegeben.

3.4 Verwendung von radiochemischen Blindwerten

Die einen radiochemischen Blindwert charakterisierende Zählrate R_{BL} wird zunächst so definiert, dass sie selbst eine Nettozählrate darstellt, was durch den Abzug der bei der separaten Blindwertmessung geltenden Nulleffektzählrate bewirkt wird (siehe z.B. Paar und Porterfield (19); darin Appendix C). In diesem Sinne kann man der Klarheit wegen von einer „Netto-Blindwertzählrate“ sprechen.

Es soll hier darauf aufmerksam gemacht werden, dass die Einbeziehung einer Blindwertzählrate in der den Probeneffekt charakterisierenden Nettozählrate in dem Falle, dass eine Korrektur, hier als f_3 bezeichnet, für den Zerfall während der Messdauer anzuwenden ist, durchaus nicht von vornherein eindeutig erscheint. Man kann ohne weiteres folgende zwei Arten der Darstellung für die Messdauerzerfallskorrigierte Nettozählrate angeben:

$$\text{Variante a: } R_n = (R_b - R_0 - R_{BL}) \cdot f_3, \quad \text{oder}$$

$$\text{Variante b: } R_n = (R_b - R_0) \cdot f_3 - R_{BL},$$

$$\text{mit: } f_3 = \frac{\lambda_r t_m}{1 - e^{-\lambda_r t_m}}$$

Sehr oft ist die Korrektion f_3 nahe bei Eins, so dass zwischen den beiden Varianten praktisch kein Unterschied besteht. Dies ist z. B. bei vielen alphaspektrometrisch zu bestimmenden Radionukliden der Fall. Ist f_3 dagegen signifikant größer als Eins, sind die Ergebnisse durchaus verschieden. Die Erklärung für diese zwei verschiedenen Varianten ist darin zu sehen, dass bei Variante a angenommen wird, dass nicht nur der Nulleffekt R_0 , sondern auch R_{BL} als zeitlich konstant betrachtet werden. Der Variante b liegt die Annahme zugrunde, dass das separat gemessene R_{BL} dasselbe Abklingverhalten zeigt wie das zu messende Radionuklid, d.h., auf dasselbe Radionuklid zurückgeht.

Als Beispiel sei hier das Zustandekommen der Variante b skizziert; das angewendete Verfahren ist das gleiche, das auch zur Gl. (3.1) geführt hat. Wir betrachten folgendes Integral über die zeitabhängige Bruttozählrate, welches als Messwert der Bruttozählrate R_b interpretiert wird:

$$\begin{aligned} R_b &= \frac{1}{t_m} \int_{t_1}^{t_1+t_m} (R_{\text{Probe, Anf}} \cdot e^{-\lambda t} + R_0 + R_{\text{BL, Anf}} \cdot e^{-\lambda t}) dt \\ &= R_0 + \frac{1}{t_m} (R_{\text{Probe, Anf}} + R_{\text{BL, Anf}}) \cdot e^{-\lambda t_1} \frac{1 - e^{-\lambda t_m}}{\lambda} \\ &= R_0 + (R_{\text{Probe, Anf}} + R_{\text{BL, Anf}}) \cdot e^{-\lambda t_1} \frac{1}{f_3} \end{aligned}$$

Hierin sind die beiden mit dem Indexzusatz „Anf“ gekennzeichneten Variablen die Anfangswerte der Zählratenbeiträge der Probe und des Blindwerts. Damit ergibt sich:

$$R_b = R_0 + (R_{\text{Probe, Anf}} e^{-\lambda t_1} + R_{\text{BL, Anf}} e^{-\lambda t_1}) \cdot \frac{1}{f_3} = R_0 + (R_{\text{Probe}}(t_1) + R_{\text{BL}}(t_1)) \cdot \frac{1}{f_3}$$

Hierin identifiziert man $R_{\text{Probe}}(t_1)$ mit R_n . Daraus ergibt sich nach Umformung der letzten Gleichung die gesuchte Gleichungsform der Variante b:

$$(R_b - R_0) \cdot f_3 - R_{\text{BL}}(t_1) = R_n$$

$R_{\text{BL}}(t_1)$ ist der „angenommene“ Wert des bei der Probenmessung auftretenden Blindwertbeitrags, bezogen auf den Zeitpunkt t_1 . Ein Messwert dafür ergibt sich aus der separaten Blindwertmessung als Nettozählrate R_{BL} , die mit der Zerfallskorrekti-

on $f_{3,BL}$ auf den Start der Blindwertmessung bezogen wird: $R_{BL}(t_1) = R_{BL} \cdot f_{3,BL}$.
Somit ergibt sich:

$$(R_b - R_0) \cdot f_3 - R_{BL} \cdot f_{3,BL} = R_n$$

Wenn die beiden Zerfallskorrekturen nahezu identisch sind, vereinfacht sich diese Gleichung praktisch wieder zur Variante a. Sind nun die chemischen Ausbeuten η und η_{BL} bei beiden Messungen unterschiedlich, die Nachweiswahrscheinlichkeiten aber gleich, ergibt sich folgende Form der Gleichung:

$$(R_b - R_0) \cdot f_3 - R_{BL} \cdot f_{3,BL} \cdot \frac{\eta}{\eta_{BL}} = R_n$$

oder, falls Zerfallskorrekturen identisch,

$$\left(R_b - R_0 - R_{BL} \cdot \frac{\eta}{\eta_{BL}} \right) \cdot f_3 = R_n$$

Setzt man in dem oben begonnen Rechengang R_{BL} dagegen als zeitlich konstant an, ergibt sich auf diese Weise direkt die Variante a der Nettozählrate. Aus der vorstehenden Gleichung ergibt sich diese ebenfalls, wenn man den Unterschied zwischen beiden chemischen Ausbeuten vernachlässigt.

3.5 Charakteristische Grenzen bei sehr niedrigen Impulsanzahlen

3.5.1 Vorbemerkungen

Die für den Fall sehr kleiner Impulsanzahlen in Abschnitt 2.5 angedeutete Empfehlung, N durch $N+1$ zu ersetzen, ist in der Literatur schon lange bekannt; vgl. z.B. das Buch von Friedländer et al. (1981) (20). Schon von L. Weise (1971) (21) wurde in seinem Lehrbuch im Kapitel 10.3 das Bayes-Prinzip verwendet, um zu dieser Empfehlung zu kommen, d.h. zu $R=(N+1)/t$ und $u^2(R) = (N+1)/t^2 = R/t$.

Bei Weise et al. (2009) (22) wird im Anhang 1 gezeigt, wie sich aus Poisson-verteilten Impulsanzahlen bei Anwendung des Bayes-Theorems unter Verwendung eines als gleichförmig angenommenen Priors für die Zählrate die eben genannte „(N+1)-Regel“ ergibt; bei Anwendung eines anderen Priors kann man z.B. auch zu einer „(N+½)-Regel“ kommen (Semkow, 2007 (16); Lira und Grientschnig, 2010 (23)).

Das Thema der „Erkennungs- und Nachweisgrenzen bei sehr niedrigen Impulsanzahlen“ ist über mehrere Jahrzehnte immer wieder in der Literatur behandelt worden. Allerdings ist dabei festzustellen, dass dabei die meisten „Regeln“ oder For-

meln, die für Erkennungs- und Nachweigrenzen behandelt worden sind, sich ausschließlich auf den einfachsten aller denkbaren Fälle beschränken, $N_{\text{netto}} = N_{\text{brutto}} - N_{\text{null}}$, einfach deswegen, weil nur dieser Fall „frequentistisch“ mit nicht allzu großem Aufwand behandelt werden kann. Die Hinzunahme auch nur einer einzigen mit einer Unsicherheit behafteten weiteren Einflußgröße würde die Berechnungen ganz erheblich erschweren. Andererseits würde der Rechenaufwand ebenfalls ganz erheblich steigen, wenn die Berechnungen mit Bayes'schen Methoden durchgeführt werden würden. Für Poisson-verteilte Impulsanzahlen gibt es erste Ansätze für den eben genannten sehr einfachen Fall. Darauf wird nachfolgend eingegangen.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass das amerikanische MARLAP-Manual (2004) (24) in seinem Kapitel 20 an dessen Ende der Verwendung von Formeln für den „Wenig-Impulse-Fall“ einen recht langen Abschnitt widmet.

3.5.2 Vergleich von diversen Formeln für den einfachsten Fall $N_n=N_b-N_0$

Hier erfolgt eine Zusammenstellung von Ergebnissen, die man für den einfachsten Fall, $N_n=N_b-N_0$, nach einer Reihe von Formeln erhalten kann, die der Literatur entnommen werden.

Randbedingungen: Die Erkennungs- und Nachweigrenze werden für die Bestimmungsgleichung $N_n=N_b-N_0$ berechnet, wobei angenommen wird, dass beide Impulsanzahlen mit derselben Messdauer gemessen wurden. Die Irrtumswahrscheinlichkeiten werden gleich gewählt: $\alpha=\beta=0,05$.

Folgende Literatur wurde herangezogen (sie erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit):

- Die Formeln aus der Norm DIN 25482-1 (9); sie basieren auf einer rein frequentistischen Behandlung.
- In der alten Fassung des Kapitels IV.5 der Messanleitungen wurde einfach die Gaußsche Fehlerfortpflanzung angewendet, wobei das Zutreffen der erforderlichen Normalverteilung einfach angenommen wurde, die Entscheidungsregeln entsprachen nicht ganz dem wie es in der Statistik üblich ist.
- In einigen seit 2000 erschienenen Publikationen, von Hurtgen et al. (2000) (25), Rigaud (2003) (26), wurden ebenfalls frequentistische Verfahren zur Ableitung verwendet. Bei Hurtgen et al. wurde keine Formel für die Nachweigrenze angegeben; für letztere wurde hier einfach das Doppelte der Erkennungsgrenze angenommen.
- In der Arbeit von Vivier und Aupiais (2007) (27) wurden bereits Bayesische Verfahren zur Berechnung von Erkennungs- und Nachweigrenze verwendet. Für die Erkennungsgrenze wurde eine $(N+1)$ -Regel abgeleitet; eine direkt anwendbare Formel für die Nachweigrenze wurde leider nicht aufgeführt (Persönliche Mitteilung von A. Vivier: es handelt sich um die entsprechende Formel nach Currie, 1968!).

- Mathews und Gerts (2008) (28) verwendeten ebenfalls ein Bayes-Verfahren, das schon etwas aufwendigere numerische Berechnungen erfordert. Eine (N+1)-Regel wurde dabei nicht verwendet.
- Das umfangreiche MARLAP-Manual (2004) (24) führt am Ende des Kapitels 20 eine Tabelle (20.3) auf, in der nur die Ergebnisse für die Nachweisgrenze wiedergegeben werden. Dort wurde so vorgegangen, dass zunächst die Erkennungsgrenzen mit drei verschiedenen Formeln (A, B und C) berechnet wurden und daraus mit auf Poisson-Statistik die jeweiligen Werte der Nachweisgrenze – dort als wahre Werte bezeichnet. In der nachfolgenden Tabelle für die Nachweisgrenzen werden daraus die auf der für die Erkennungsgrenze als beste erkannten Formel C (die „Stapleton“-Formel) beruhenden Werte der Nachweisgrenze wiedergegeben; die Stapleton-Formel schneidet bei der Einhaltung der Irrtumswahrscheinlichkeit sogar noch etwas besser ab als die DIN25482-1-Formel für die Erkennungsgrenze.
- Die nach DIN ISO 11929 berechneten und in der nachfolgenden Tabelle dargestellten Werte sind aufgeteilt, ohne und mit Verwendung der (N+1)-Regel.

Die aus den verschiedenen Formeln der verschiedenen Literaturstellen wurden mit Hilfe eines Fortran-Programms berechnet. Das am aufwendigsten darzustellende war das Bayes-Verfahren nach Mathews und Gerts (2008) (28), für das die Rechenzeit mit zunehmender Impulsanzahl merklich zunimmt. Die hier von MARLAP zitierten Werte hingegen wurden einer Tabelle entnommen.

Der besseren Vergleichbarkeit wegen werden die Ergebnisse in den folgenden zwei Tabellen getrennt nach Erkennungsgrenze und Nachweisgrenze dargestellt. Die aus den Originalarbeiten verwendeten Gleichungsnummern sind darin aufgeführt - soweit verfügbar.

Tabelle 3.1: Vergleich der in Impulsen angegebenen Erkennungsgrenzen für den Fall $N_n=N_b-N_0$.

Die identischen Werte nach Vivier & Aupiais und DIN ISO 11929 wurden in einer gemeinsamen Spalte kombiniert.

Nulleffekt N_0 / Imp.	DIN 25482-1 (1989)	Messanltg., Kap.IV.5-alt (1992)	Hurtgen et al. (2000)	Rigaud (2003)	Vivier & Aupier= 11929:N+1 (2007)	Mathews & Gerts (2008)	ISO11929 (2010)
Gleichung:	(1)	(4.9)	(15)	(33)	(26)	(13+1)	
0	2,7	2,7	4,0	1,0	2,3	3,4	0,0
1	4,0	4,0	4,9	3,3	3,3	4,5	2,3
2	4,9	4,9	5,6	4,3	4,0	5,2	3,3
3	5,6	5,6	6,2	5,0	4,7	5,9	4,0
4	6,2	6,2	6,7	5,7	5,2	6,4	4,7

Nulleffekt N_0 / Imp.	DIN 25482-1 (1989)	Messanltg., Kap.IV.5-alt (1992)	Hurtgen et al. (2000)	Rigaud (2003)	Vivier & Aupier= 11929:N+1 (2007)	Mathews & Gerts (2008)	ISO11929 (2010)
Gleichung:	(1)	(4.9)	(15)	(33)	(26)	(13+1)	
5	6,7	6,7	7,2	6,2	5,7	6,9	5,2
6	7,2	7,2	7,7	6,7	6,2	7,4	5,7
7	7,7	7,7	8,1	7,2	6,6	7,8	6,2
8	8,1	8,1	8,5	7,6	7,0	8,2	6,6
9	8,5	8,5	8,8	8,0	7,4	8,6	7,0
10	8,8	8,8	9,2	8,4	7,7	9,0	7,4
12	9,5	9,5	9,8	9,1	8,4	9,7	8,1
14	10,2	10,2	10,5	9,7	9,0	10,3	8,7
16	10,8	10,8	11,0	10,3	9,6	10,9	9,3
18	11,3	11,3	11,6	10,9	10,1	11,4	9,9
20	11,8	11,8	12,1	11,4	10,7	11,9	10,4
30	14,2	14,2	14,4	13,7	13,0	14,3	12,7
40	16,1	16,1	16,3	15,7	14,9	16,2	14,7
50	17,9	17,9	18,0	17,5	16,6	17,9	16,5
60	19,4	19,4	19,6	19,0	18,2	19,5	18,0
70	20,9	20,9	21,0	20,5	19,6	20,9	19,5
80	22,2	22,2	22,3	21,8	20,9	22,3	20,8
90	23,5	23,5	23,6	23,1	22,2	23,5	22,1
100	24,7	24,7	24,8	24,3	23,4	24,7	23,3
120	26,9	26,9	27,0	26,5	25,6	26,9	25,5
160	30,8	30,8	30,9	30,4	29,5	30,8	29,4
200	34,3	34,3	34,4	33,9	33,0	34,3	32,9

Tabelle 3.2: Vergleich der Nachweisgrenzen für den Fall $N_n=N_b-N_0$.

Nulleffekt N_0 / Imp.	DIN 25482-1 (1989)	Messanltg., IV.5-alt (1992)	Hurtgen et al. (2000)	Rigaud (2003)	Mathews & Gerts (2008)	ISO11929 (2010)	ISO11929: (N+1)- Regel (2010)	MARLAP (2004)
Gleichung:	(2)	(4.12)	(15)x2	(39)	(13+2)			Tab. 20.3
0	5,4	5,4	8,1	6,0	8,4	2,7	7,4	6,3
1	10,1	8,1	9,8	10,0	10,3	7,4	9,3	10,1
2	12,0	9,8	11,2	11,8	12,0	9,3	10,8	12,0
3	13,5	11,2	12,4	13,2	12,4	10,8	12,1	13,6
4	14,7	12,4	13,5	14,4	14,0	12,0	13,1	14,8
5	15,8	13,5	14,4	15,5	14,4	13,1	14,1	15,9
6	16,8	14,4	15,3	16,5	16,0	14,1	15,0	16,9
7	17,7	15,3	16,1	17,4	16,3	15,0	15,9	17,8
8	18,6	16,1	16,9	18,2	17,8	15,9	16,7	18,6
9	19,4	16,9	17,7	19,0	18,1	16,7	17,4	19,4
10	20,1	17,7	18,4	19,7	18,4	17,4	18,1	20,2
12	21,5	19,0	19,7	21,1	20,1	18,8	19,5	21,6
14	22,8	20,3	20,9	22,4	21,7	20,1	20,7	22,9
16	24,0	21,5	22,1	23,6	22,2	21,3	21,9	24,1
18	25,2	22,6	23,2	24,7	23,8	22,4	23,0	25,2
20	26,2	23,7	24,2	25,7	24,3	23,5	24,0	26,3
30	30,9	28,3	28,8	30,4	29,6	28,2	28,6	
40	34,8	32,3	32,6	34,3	33,5	32,1	32,5	

Nulleffekt N_0 / Imp.	DIN 25482-1 (1989)	Messanltg., IV.5-alt (1992)	Hurtgen et al. (2000)	Rigaud (2003)	Mathews & Gerts (2008)	ISO11929 (2010)	ISO11929: (N+1)- Regel (2010)	MARLAP (2004)
Gleichung:	(2)	(4.12)	(15)x2	(39)	(13+2)			Tab. 20.3
50	38,3	35,7	36,0	37,8	36,1	35,6	35,9	
60	41,5	38,8	39,1	40,9	39,7	38,7	39,0	
70	44,3	41,7	42,0	43,8	42,1	41,6	41,9	
80	47,0	44,4	44,7	46,4	45,5	44,3	44,6	
90	49,6	46,9	47,2	49,0	47,7	46,8	47,1	
100	51,9	49,3	49,5	51,3	49,9	49,2	49,5	
120	56,4	53,7	54,0	55,8	54,1	53,7	53,9	
160	64,3	61,6	61,8	63,6	62,0	61,6	61,7	
200	71,2	68,6	68,7	70,6	69,5	68,5	68,7	

Die Diskussion der Ergebnisse wird auf die Tabelle der Nachweisgrenzen beschränkt. Es ist festzustellen, dass die Ergebnisse für die beiden (rein frequentistischen) Verfahren nach DIN25482-1 (9) und MARLAP (24) am besten übereinstimmen. Diesen beiden am nächsten kommen noch die Ergebnisse nach Rigaud (26). Die Formeln aus der alten Fassung des Kapitels IV.5 der Messanleitungen sehen hier nur deswegen „gut aus“, weil die Messzeiten für N_0 und N_b identisch sind; würden sie deutlich voneinander abweichen, würden merklich Unterschiede zu DIN25482-1 auftreten. Die Werte für die ab 2000 publizierten Formeln, einschließlich der auf Bayes-Verfahren beruhenden, fallen etwas niedriger aus als bei DIN25482-1 und MARLAP. Die niedrigsten Werte ergeben sich für DIN ISO 11929 ohne die Verwendung der (N+1)-Regel; bei Einbeziehung dieser Regel werden die Ergebnisse jedoch deutlich besser und sind etwa vergleichbar mit denen nach Hurtgen et al. und Mathews und Gerts.

Fazit:

Man kommt also zu dem Ergebnis, dass das Verfahren nach DIN ISO 11929 im Low-Level-Bereich durchaus brauchbare Ergebnisse liefert, sofern man die (N+1)-Regel einbezieht.

In der alltäglichen Praxis ist der hier behandelte Fall $N_n=N_b-N_0$, ohne Beteiligung weiterer Messparameter, für den die in der Tabelle der Nachweisgrenzen verwendeten Formeln entwickelt worden sind, ein rein hypothetischer. Tatsächlich sind immer weitere mit Unsicherheiten behaftete Messparameter beteiligt, wenn Aktivitäten oder Aktivitätskonzentrationen zu bestimmen sind. Dafür dürfen diese Idealfall-Formeln gar nicht angewendet werden. Allein das Verfahren nach DIN ISO 11929, ob ohne oder mit (N+1)-Regel, ist dafür geeignet!

3.5.3 Realisierung der (N+1)-Regel im allgemeinen Fall

Es wird hier davon ausgegangen, dass von dieser Regel im Allgemeinen nur die Bruttozählrate R_b und die Nulleffektzählrate R_0 betroffen sind, weil die anderen Zählraten anderweitig bzw. weniger direkt gemessen werden. Bei der programmtechnischen Umsetzung ist darauf zu achten, dass ihre primären Eingabewerte nicht so geändert werden, dass sie nach Anwendung der Regel die modifizierten Werte enthalten und mit diesen Werten z.B. protokolliert werden. Man kann dies in einem zugänglichen Programmteil dadurch erreichen, dass überall dort, wo mit ihren Werten gerechnet werden soll, folgende Ersetzung verwendet wird:

in allen Formeln mit R_b wird R_b ersetzt durch den Ausdruck $(R_b + np1_add/t_m)$,
 in allen Formeln mit R_0 wird R_0 ersetzt durch den Ausdruck $(R_0 + np1_add/t_0)$,

worin die zusätzliche Variable $np1_add$, welche die (N+1)-Regel an- oder ausschaltet, einmal entweder den Wert 1 (an) oder 0 (aus) zugewiesen bekommt. Mit Einbeziehung der Variablen nehmen dann auch die darauf basierenden Varianzen $u^2(R_b) = R_b/t_m$ und $u^2(R_0) = R_0/t_0$ automatisch die modifizierten Werte an.

Die Werte dieser beiden Zählraten brauchen nicht modifiziert werden, wenn stattdessen die (N+1)-Regel direkt auf die Brutto- und Nulleffektimpulsanzahlen, N_b und N_0 , angewendet werden. Die obige Ersetzungsregel lautet entsprechend:

in allen Formeln mit N_b wird N_b ersetzt durch den Ausdruck $(N_b + np1_add)$,
 in allen Formeln mit N_0 wird N_0 ersetzt durch den Ausdruck $(N_0 + np1_add)$.

Diese Variante ist insofern einfacher anzuwenden, als bei dem Ersetzungsausdruck die jeweilige Messdauer nicht benötigt wird.

Man kann davon ausgegangen, dass die (N+1)-Regel nur bei den Bestimmungsverfahren ohne lineare Entfaltung (Abschnitt 3 des Teils B dieses allgemeinen Kapitels) zum Einsatz kommt, auch nur dann, wenn die betreffenden Impulsanzahlen sehr klein sind. Bei Verfahren mit linearer Entfaltung (Teil C dieses allgemeinen Kapitels) dagegen würde man bei solch kleinen Impulsanzahlen die Entfaltung vermutlich gar nicht erst versuchen; leider würde dann auch der Fall vorliegen, dass die Methode der kleinsten Quadrate bei sehr kleinen - Poisson-verteilten - Impulsanzahlen zu einem Bias führt und man auf Poisson-Maximum-Likelihood-Verfahren ausweichen müsste.

4 Literatur

(schon sortiert)

- (1) DIN V ENV 13005, Vornorm: Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen. Deutsche Fassung ENV 13005: 1999-6.
- (2) Weise, K., Wöger, W.: Meßunsicherheit und Meßdatenauswertung. Verlag Wiley-VCH Weinheim, 1999, 345 S.
- (3) DIN 25482-10, Norm. Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen: Allgemeine Anwendungen. Beuth Verlag Berlin, 2000.
- (4) DIN ISO 11929:2011-01, Norm: Bestimmung der charakteristischen Grenzen (Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Grenzen des Vertrauensbereichs) bei Messungen ionisierender Strahlung – Grundlagen und Anwendungen (ISO 11929:2010). Deutsche Fassung: 2011-01.
- (5) Kacker, R.N., Jones, A.T.: On use of Bayesian statistics to make the guide to the expression of uncertainty in measurement consistent. *Metrologia* 40 (2003), 235–248.
- (6) Gregory, P.: Bayesian Logical Data Analysis for the Physical Sciences. A comparative Approach with Mathematica® Support. Cambridge University Press, New York, 2005.
- (7) Sivia, D.S., Skilling, J.: Data analysis. A Bayesian Tutorial. 2nd Edition. Oxford Science Publications. Oxford University Press; 2006, 246 S.
- (8) Joint Committee for Guides in Metrology: Evaluation of measurement data Supplement 2 to the "Guide to the expression of uncertainty in measurement" - Extension to any number of output quantities. JCGM 102:2011.
- (9) DIN 25482-1, Norm. Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen; Zählende Messungen ohne Berücksichtigung des Probenbehandlungseinflusses. Beuth Verlag Berlin, 1989.
- (10) Head, J.H.: Minimum detectable Photopeak areas in Ge(Li) spectra. *Nucl. Instr. Meth.* 98 (1972), 419-428.
- (11) Korun, M., Kovačič, K., Vodenik, B.: Probability for Type I errors in gamma-ray spectrometric measurements of drinking water samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 286 (2010) 553-556.
- (12) Spyrou, N.M., Foster, J., Jones, M.C., Kouris, K., Matthews, I.P.: Should the Poisson statistical density function be used in the measurement of short-lived isotopes? *J. Radioanal. Chem.* 61 (1981), 121-130.
- (13) Salma, I., Zemplén-Papp, É.: Experimental investigation of statistical models describing distribution of counts. *Nucl. Instr. Meth. A* 312 (1992), 591-597.
- (14) Semkow, T.M.: Theory of overdispersion in counting statistics caused by fluctuating probabilities. *Appl. Radiat. Isot.* Vol. 51 (1999), 565-579.
- (15) Gilmore, G.: Practical Gamma-Ray Spectrometry. 2nd Edition; J. Wiley & Sons Ltd; 2008.
- (16) Semkow, T.M.: Bayesian Inference from the Binomial and Poisson Process for Multiple Sampling. In: T.M. Semkow, S. Pommé, S.M. Jerome, D.L. Strom (Ed.): Applied Modeling and Computations in Nuclear Science. ACS Symposium Series 945, ACS, Oxford University Press, 2007.

- (17) Müller, J.W.: Counting statistics of short-lived nuclides. *J. Radioanal. Chem.* 61 (1981), 345-359.
- (18) Salma, I., Zemplén-Papp, É.: Experimental investigation of statistical density function of decaying radioactive sources. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 153(4) (1991), 245-256.
- (19) Paar, J.G., Porterfield, D.R.: Evaluation of Radiochemical Data Usability. Report es/er/ms-5, prepared for US Department of Energy. Oak Ridge, April 1997. http://www.wshitchcock.com/pdfs/rad_v.pdf
- (20) Friedländer, G., Kennedy, J.W., Macias, E.S., Miller, J.M.: *Nuclear and Radiochemistry*, 3rd Edition. John Wiley & Sons, New York, 1981.
- (21) Weise, L.: *Statistische Auswertung von Kernstrahlungsmessungen*. R. Oldenburg Verlag München-Wien, 1971, 159 S.
- (22) Weise, K., Kanisch, G., Michel, R., Schläger, M., Schrammel, D., Täschner, M.: Monte Carlo determination of the characteristic limits in measurements of ionizing radiation – Fundamentals and numerics. *Radiation Protection Dosimetry* 135 (3) (2009), 169–196.
- (23) Lira, I., Grientschnig, D.: Bayesian assessment of uncertainty in metrology: a tutorial. *Metrologia* 47 (2010) R1–R14.
- (24) Multi-Agency Radiological Laboratory Analytical Protocols (MARLAP), Manual. U.S. Environmental Protection Agency, NUREG-1576; EPA 402-B-04-001A; NTIS PB2004-105421, 2004. <http://www.epa.gov/rpdweb00/marlap/manual.html>
- (25) Hurtgen, C., Jerome, S., Woods, M.: Revisiting Currie – how low can we go? *Appl. Radiat. Isot.* 53 (2000), 45-50.
- (26) Rigaud, D.: A proposed method to determine the decision level for radioactivity measurements. *Health Phys.* 85(2) (2003), 140-149.
- (27) Vivier, A., Aupiais, J.: Optimization of the decision threshold for single radioactive Counting. *Radiochim. Acta* 95 (2007), 477–492.
- (28) Mathews, K.A., Gerts, D.W.: Bayesian analysis for very-low-background counting of short-lived isotopes: Lowest minimum detectable quantity. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 276(2) (2008), 305–312.
- (29) Blobel, V., Lohrmann, E.: *Statistische und numerische Methoden der Datenanalyse*. B.G. Teubner Stuttgart-Leipzig, 1998, 358 S.
- (30) Michel, R., Kirchhoff, K.: *Nachweis-, Erkennungs- und Vertrauensgrenzen bei Kernstrahlungsmessungen*. Fachverband für Strahlenschutz e.V., Köln: TÜV-Verlag, Publikation FS-99-108-AKSIGMA, ISSN 1013-4506, 1999, 157 S.
- (31) DIN 1319-3, Norm: Grundlagen der Messtechnik — Teil 3 : Auswertung von Messungen einer einzelnen Messgröße, Messunsicherheit. Beuth Verlag Berlin, 1996-5.
- (32) Kessel, W.: Messunsicherheit – einige Begriffe und Folgerungen für die messtechnische Praxis. *PTB-Mitteilungen* 111 (2001), Heft 3, S. 226-244.
- (33) Winkler, G.: On the Role of Covariances for Uncertainty Estimates in Radioactivity Measurements. *Appl. Radiat. Isot.* 49 (1998), 1153-1157.

ENTWURF

Anhänge

A1 Regeln zur Anwendung der Unsicherheitsfortpflanzung

A1.1 Grundlagen

Es sei eine Gruppe von Größen X_i der Anzahl n gegeben, denen Unsicherheiten in Form von Varianzen, aber auch Kovarianzen beigeordnet sind. Die Varianzen und Kovarianzen werden üblicherweise in der sogenannten $(n \times n)$ -Kovarianz-Matrix zusammengefasst, die mit \mathbf{U}_x bezeichnet sein möge. Wenn es keine Kovarianzen zwischen den X_i gibt, ist diese Matrix diagonal, nur die Elemente in der Diagonale sind von null verschieden.

Die Frage nach der Fortpflanzung der Unsicherheiten stellt sich immer dann, wenn mit Hilfe einer Rechenvorschrift die Größen X_i auf eine andere Gruppe von Größen Y_k mit der Anzahl m abgebildet werden soll. Die Rechenvorschrift wird später das *Modell der Messung und Auswertung* sein. Wie lassen sich die noch unbekanntens Unsicherheiten der Y_k auf die bereits bekannten Unsicherheiten der Größen X_i zurückführen? Zur Lösung dieser Frage macht man sich zunächst klar, dass die „Rechenvorschrift“ eine **Transformation von Variablen** darstellt.

Zunächst fasst man die Variablen in dem n -Vektor \mathbf{X} und dem m -Vektor \mathbf{Y} zusammen und führt noch die $(m \times m)$ -Kovarianz-Matrix \mathbf{U}_y ein. Aus einer nach dem ersten Glied abgebrochenen Taylorentwicklung der Y_i um die Mittelwerte der X_i herum ergibt sich eine lineare Transformation

$$\mathbf{Y} = \mathbf{C}_x \cdot \mathbf{X} \quad , \quad (\text{A1.1})$$

wobei \mathbf{C}_x eine $(m \times n)$ -Matrix mit den Elementen $c_{ik} = \partial Y_i / \partial X_k$ ist. Die elementare Mathematik zur linearen Transformation führt zu folgendem Zusammenhang zwischen den Kovarianz-Matrizen, einer Matrixgleichung (s. Blobel & Lohrmann, 1998; Winkler, 1998):

$$\mathbf{U}_y = \mathbf{C}_x \mathbf{U}_x \mathbf{C}_x^T \quad . \quad (\text{A1.2})$$

Das hochgestellte T steht für die transponierte bzw. gespiegelte Version der Matrix.

Mit

$$\mathbf{c}_x = \begin{pmatrix} \frac{\partial Y_1}{\partial X_1} & \frac{\partial Y_1}{\partial X_2} & \dots & \frac{\partial Y_1}{\partial X_n} \\ \frac{\partial Y_2}{\partial X_1} & \frac{\partial Y_2}{\partial X_2} & \dots & \frac{\partial Y_2}{\partial X_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial Y_m}{\partial X_1} & \frac{\partial Y_m}{\partial X_2} & \dots & \frac{\partial Y_m}{\partial X_n} \end{pmatrix} \quad (\text{A1.3})$$

ergibt die Gl. (A1.2) in ausgeschriebener Form:

$$u(Y_i, Y_k) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{\partial Y_i}{\partial X_i} \frac{\partial Y_k}{\partial X_j} u(X_i, X_j). \quad (\text{A1.4})$$

Dies stellt die generalisierte Form des Gesetzes zur Fortpflanzung der Unsicherheiten dar. Hierbei gilt noch:

$$u(X_i, X_j) = \text{cov}(X_i, X_j) \quad u(X_i, X_i) = \text{cov}(X_i, X_i) = u^2(X_i). \quad (\text{A1.5})$$

Die mit Gl. (A1.4) ermittelte Unsicherheit ist nach ISO GUM die *kombinierte Standardunsicherheit*, was man mit einem Index c zum Ausdruck bringen kann: $u_c(Y_i, Y_k)$.

Die Kovarianz $u(X_i, X_j)$ lässt sich mit folgender Gleichung als ein zwischen -1 und +1 liegender Korrelationskoeffizient $\rho(X_i, X_j)$ darstellen:

$$\rho(X_i, X_j) = \frac{\text{cov}(X_i, X_j)}{\sqrt{u^2(X_i)u^2(X_j)}} \quad (\text{A1.6})$$

Wegen der Symmetrieeigenschaft $u(X_i, X_j) = u(X_j, X_i)$, die für jede Kovarianzmatrix gilt, lässt sich die Anzahl der tatsächlich zu berechnenden Terme in der generalisierten Form nahezu halbieren. Für den oft verwendeten Fall $m=1$, die Varianz zu nur einem $Y_k=Y$ zu betrachten, ergibt sich dann:

$$u_c(Y, Y) = u_c^2(Y) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial Y}{\partial X_i} \right)^2 u^2(X_i) + 2 \cdot \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{\partial Y}{\partial X_i} \frac{\partial Y}{\partial X_j} u(X_i, X_j) \quad (\text{A1.7})$$

Es sei noch erwähnt, dass im Falle nicht-linearer Transformationen, d.h. einem nicht-linearen Modell zur Auswertung der Messungen, die Gleichung (A1.4) auch noch gilt, dann allerdings nur als Näherung, die sich aus einer Taylorentwicklung von \mathbf{Y} ergibt, die nur die linearen Terme berücksichtigt (s. Blobel & Lohrmann,

1998). Man könnte auch die nächsthöhere Ordnung der Taylorentwicklung einbeziehen; dazu wird auf ISO GUM (Abschnitt 5.1) verwiesen.

Hinweise auf Literatur: (1); (2); (8); (29); (30).

A1.2 Praktische Regeln zur Unsicherheitsfortpflanzung

Die wichtigsten sich aus der allgemeinen Unsicherheitsfortpflanzung ergebenden einfachen Regeln werden im Folgenden aufgeführt. Dabei sei Y eine Größe, die sich aus mehreren Messgrößen X_i zusammensetzt, wobei a , b , c Konstanten (d.h. ohne Unsicherheit) seien.

Addition und Subtraktion:

$$Y = a X_1 \pm b X_2 \pm c X_3 \pm \dots \quad (\text{A1.8a})$$

Varianz:

$$u^2(Y) = a^2 u^2(X_1) + b^2 u^2(X_2) + c^2 u^2(X_3) + \dots \quad (\text{A1.8b})$$

$$\pm 2ab \operatorname{cov}(X_1, X_2) \pm 2bc \operatorname{cov}(X_2, X_3) \pm 2ac \operatorname{cov}(X_1, X_3)$$

Multiplikation und Division:

$$Y = \pm a X_1^{\pm 1} \cdot X_2^{\pm 1} \cdot X_3^{\pm 1} \cdot \dots \quad (\text{A1.9a})$$

Relative Varianz:

HINWEIS: Das Vorzeichen eines Kovarianzterms ist positiv, wenn die Exponenten eines Größen-Paars das gleiche Vorzeichen haben, sonst negativ.

$$\frac{u^2(Y)}{Y^2} = \frac{u^2(X_1)}{X_1^2} + \frac{u^2(X_2)}{X_2^2} + \frac{u^2(X_3)}{X_3^2} + \dots \quad (\text{A1.9b})$$

$$\pm 2 \frac{\operatorname{cov}(X_1, X_2)}{X_1 X_2} \pm 2 \frac{\operatorname{cov}(X_1, X_3)}{X_1 X_3} \pm 2 \frac{\operatorname{cov}(X_2, X_3)}{X_2 X_3} \pm \dots$$

Potenz:

$$Y = \pm a X_1^{(\pm b)} \quad (\text{A1.10a})$$

Relative Standardabweichung:

$$\frac{u(Y)}{Y} = b \frac{u(X_1)}{X_1} \quad (\text{A1.10b})$$

Exponentialfunktion:

$$Y = a e^{(\pm b X_1)} \quad (\text{A1.11a})$$

Relative Standardabweichung:

$$\frac{u(Y)}{Y} = \pm b u(X_1) \quad (\text{A1.11b})$$

Logarithmus:

$$Y = a \ln(\pm b X_1) \quad (\text{A1.12a})$$

Standardabweichung:

$$u(Y) = a \frac{u(X_1)}{X_1} \quad (\text{A1.12b})$$

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

A1.3 Regeln für die Berechnung von Kovarianzen

Eine Kovarianz zwischen zwei Messgrößen, die oft auch in Form eines Korrelationskoeffizienten vorliegt, quantifiziert den Grad einer gegenseitigen Abhängigkeit dieser beiden Größen. Die Kovarianz lässt sich ganz einfach berechnen, wenn die Ursache für die Abhängigkeit bekannt ist und sich in Form von Gleichungen „sichtbar“ machen lässt; statistische Korrelationsanalysen sind, wie man zunächst „befürchtet“, zu ihrer Ermittlung gar nicht erforderlich.

Die Variablen X und Y mögen beide von den gemeinsamen Größen Z_1 und Z_2 abhängig sein: $x = x(z_1, z_2)$ und $y = y(z_1, z_2)$. Dann gilt, wenn Z_1 und Z_2 voneinander unabhängig sind (s. dazu **(1)**; **(31)**):

$$\text{cov}(X, Y) = \frac{\partial X}{\partial Z_1} \frac{\partial Y}{\partial Z_1} u^2(Z_1) + \frac{\partial X}{\partial Z_2} \frac{\partial Y}{\partial Z_2} u^2(Z_2) \quad (\text{A1.13})$$

Die Kovarianzen lassen sich also auf Varianzen der gemeinsam darin vorkommender, aber voneinander unabhängigen Größen zurückführen. Dies ist eine ganz wich-

tige Regel dafür, wie man sich einen berechenbaren Ausdruck für eine Kovarianz verschaffen kann.

Vereinfachung der Berechnungen. Meistens lassen sich X und Y in Gleichung (A1.13), als Funktionen betrachtet, durch Produkte und/oder Quotienten der Eingangsgrößen darstellen. Sind darüber hinaus Werte für X und Y bereits berechnet worden, lässt sich die Berechnung der Gl. (A1.13) rechentechnisch wie folgt vereinfachen:

$$\text{cov}(X, Y) = \left(\pm \frac{X}{Z_1} \right) \left(\pm \frac{Y}{Z_1} \right) u^2(Z_1) + \left(\pm \frac{X}{Z_2} \right) \left(\pm \frac{Y}{Z_2} \right) u^2(Z_2)$$

wobei die Wahl der Vorzeichen sich danach richtet, ob Z_1 oder Z_2 im Zähler (Plus-Zeichen) der Ausdrücke von X bzw. Y stehen, oder im Nenner (Minus-Zeichen).

Aus der Anwendung der Gleichung (A1.13) lassen sich auf einfache Weise die folgenden „Regeln“ für Kovarianzen ableiten (vgl. auch: (2), Seite 82; (32)); a, b sind hier wieder Konstanten:

$$\text{cov}(X, Y) = \text{cov}(Y, X) \quad (\text{A1.14a})$$

$$\text{cov}(aX, bX) = ab \text{cov}(X, X) = ab u^2(X) \quad (\text{A1.14b})$$

$$\text{cov}(aX, bY) = ab \text{cov}(X, Y) \quad (\text{A1.14c})$$

$$\text{cov}(X, Y + Z) = \text{cov}(X, Y) + \text{cov}(X, Z) \quad (\text{A1.14d})$$

$$\text{cov}(X + Y, Z) = \text{cov}(X, Z) + \text{cov}(Y, Z) \quad (\text{A1.14e})$$

A1.4 Beispiele für „verdeckte“ Kovarianzen

Dieser Abschnitt beschreibt die „im Alltag der Unsicherheitsfortpflanzung“ auftretenden Möglichkeiten, sich unbeabsichtigt Kovarianzen einzuhandeln, deren Nicht-Berücksichtigung in der Folge zu Fehlern führt. Dies wurde von G. Winkler (33) ausführlich beschrieben.

A1.4.1 Bestimmung eines Massenverhältnisses

Ein Massenverhältnis q sei gegeben als (Beispiel von G. Winkler):

$$q = \frac{m_1 - m_T}{m_2 - m_T} \quad (\text{A1.15})$$

Hierin sind:

- m_1 Anzeigewert der Wägung der Masse 1, in g;
 m_2 Anzeigewert der Wägung der Masse 2, in g;
 m_T Anzeigewert der Wägung ohne Masse (Tara), in g.

Für die Vereinfachung der Unsicherheitsfortpflanzung werden üblicherweise die Ausdrücke im Zähler und im Nenner zu Hilfsgrößen x_1 und x_2 zusammengefasst, mit denen dann die vereinfachte Unsicherheitsfortpflanzung erfolgt:

$$q = \frac{m_1 - m_T}{m_2 - m_T} = \frac{x_1}{x_2}$$

Mit dem Ansatz

$$u_{\text{rel}}^2(q) = u_{\text{rel}}^2(x_1) + u_{\text{rel}}^2(x_2)$$

hat man sich „unbemerkt“ einen Fehler eingehandelt, weil die Kovarianz zwischen den Hilfsgrößen x_1 und x_2 nicht berücksichtigt wurde. Tatsächlich muss es heißen:

$$u^2(q) = \left(\frac{\partial q}{\partial x_1} \right)^2 u^2(x_1) + \left(\frac{\partial q}{\partial x_2} \right)^2 u^2(x_2) + 2 \frac{\partial q}{\partial x_1} \frac{\partial q}{\partial x_2} \text{cov}(x_1, x_2) \quad (\text{A1.16})$$

Die hierin auftauchende Kovarianz erhält man nach der im vorigen Abschnitt angegebenen Regel, indem man zunächst nach gemeinsam in x_1 und x_2 enthaltenen Größen sucht. Das ist hier die Größe m_T : $x_1 = x_1(m_T)$ und $x_2 = x_2(m_T)$. Dann erhält man:

$$\text{cov}(x_1, x_2) = \frac{\partial x_1}{\partial m_T} \frac{\partial x_2}{\partial m_T} u^2(m_T) \quad (\text{A1.17})$$

Es ergibt sich:

$$\text{cov}(x_1, x_2) = (-1)(-1) u^2(m_T) = u^2(m_T)$$

Damit folgt:

$$u^2(q) = \left(\frac{1}{x_2} \right)^2 u^2(x_1) + \left(-\frac{x_1}{x_2^2} \right)^2 u^2(x_2) + 2 \frac{1}{x_2} \frac{-x_1}{x_2^2} u^2(m_T)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{u(q)}{q}\right)^2 &= \left(\frac{1}{x_2}\right)^2 \frac{x_2^2}{x_1^2} u^2(x_1) + \left(-\frac{x_1}{x_2^2}\right)^2 \frac{x_2^2}{x_1^2} u^2(x_2) + 2 \frac{1}{x_2} \frac{-x_1}{x_2^2} \frac{x_2^2}{x_1^2} u^2(m_T) \\ \left(\frac{u(q)}{q}\right)^2 &= \left(\frac{u(x_1)}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{u(x_2)}{x_2}\right)^2 - 2 \frac{u^2(m_T)}{x_1 x_2} \\ u_{\text{rel}}^2(q) &= u_{\text{rel}}^2(x_1) + u_{\text{rel}}^2(x_2) - 2 \frac{u^2(m_T)}{x_1 x_2} \end{aligned} \quad (\text{A1.18})$$

Für die Praxis folgt hieraus, dass der Kovarianzterm nicht nennenswert beiträgt, wenn $x_1 \cdot x_2$ nur genügend groß ist!

Alternativ zu dem eben gegangenen Weg in der Unsicherheitsfortpflanzung sollte man immer versuchen, diese nicht mit Hilfsgrößen und den ihnen beigeordneten Unsicherheiten, sondern direkt an der Ausgangsgleichung mit den primären Größen m_1 , m_2 und m_T durchzuführen, da letztere voneinander unabhängig sind. Nachträglich eingeführte Hilfsgrößen haben oft die Eigenschaft, voneinander abhängig sein zu können, was zu Kovarianzen führt.

Die eben gegebene Empfehlung, die Unsicherheitsfortpflanzung direkt auf die Ausgangsgleichung anzuwenden, wird hier vorgeführt. Der Ansatz dafür lautet:

$$u^2(q) = \left(\frac{\partial q}{\partial m_1}\right)^2 u^2(m_1) + \left(\frac{\partial q}{\partial m_2}\right)^2 u^2(m_2) + \left(\frac{\partial q}{\partial m_T}\right)^2 u^2(m_T) \quad (\text{A1.19a})$$

Es taucht keine Kovarianz auf, da die drei Eingangsgrößen voneinander unabhängig sind.

Erst hiernach kann man, ohne Probleme zu bekommen, die beiden Hilfsgrößen wieder schrittweise einführen:

$$\begin{aligned} u^2(q) &= \left(\frac{q}{x_1}\right)^2 u^2(m_1) + \left(\frac{-q}{x_2}\right)^2 u^2(m_2) + \left(-\frac{q}{x_1} + \frac{q}{x_2}\right)^2 u^2(m_T) \\ \frac{u^2(q)}{q^2} &= \left(\frac{1}{x_1}\right)^2 u^2(m_1) + \left(\frac{1}{x_2}\right)^2 u^2(m_2) + \left(\frac{x_1 - x_2}{x_1 x_2}\right)^2 u^2(m_T) \\ \frac{u^2(q)}{q^2} &= \left(\frac{1}{x_1}\right)^2 u^2(m_1) + \left(\frac{1}{x_2}\right)^2 u^2(m_2) + \left(\frac{x_1^2 + x_2^2 - 2x_1 x_2}{x_1^2 x_2^2}\right) u^2(m_T) \end{aligned}$$

$$\frac{u^2(q)}{q^2} = \left(\frac{1}{x_1}\right)^2 u^2(m_1) + \left(\frac{1}{x_2}\right)^2 u^2(m_2) + \left(\frac{1}{x_2^2} + \frac{1}{x_1^2} - \frac{2}{x_1 x_2}\right) u^2(m_T)$$

$$\frac{u^2(q)}{q^2} = \left(\frac{1}{x_1}\right)^2 (u^2(x_1) - u^2(m_T)) + \left(\frac{1}{x_2}\right)^2 (u^2(x_2) - u^2(m_T)) + \left(\frac{1}{x_2^2} + \frac{1}{x_1^2} - \frac{2}{x_1 x_2}\right) u^2(m_T)$$

$$\frac{u^2(q)}{q^2} = u_{\text{rel}}^2(x_1) - \left(\frac{1}{x_1}\right)^2 u^2(m_T) + u_{\text{rel}}^2(x_2) - \left(\frac{1}{x_2}\right)^2 u^2(m_T) + \left(\frac{1}{x_2^2} + \frac{1}{x_1^2} - \frac{2}{x_1 x_2}\right) u^2(m_T) \quad (\text{A1.19b})$$

Damit erhalten wir, ohne einen Kovarianzterm benutzt zu haben, dieselbe Gleichung wie in der obigen Variante, in der man den Kovarianzterm für die abhängigen Größen x_1 und x_2 explizit berücksichtigen musste:

$$u_{\text{rel}}^2(q) = u_{\text{rel}}^2(x_1) + u_{\text{rel}}^2(x_2) - 2 \frac{u^2(m_T)}{x_1 x_2}$$

Die ganz wichtige Erkenntnis hieraus ist also, die Unsicherheitsfortpflanzung möglichst direkt an der primären Bestimmungsgleichung durchzuführen, in die alle primären Eingangsgrößen eingesetzt werden. So verfährt man insbesondere bei der numerischen Ausführung, wobei Kovarianzen gar nicht erst verwendet werden müssen – soweit sie nicht zwischen primären Eingangsgrößen sowieso schon existieren.

A1.4.2 Bestimmung des Verhältnisses von Radionuklid-Aktivitäten, die mit der Tracermethode im selben α -Spektrum bestimmt werden

Bei der alphaspektrometrischen Bestimmung der Aktivitäten A_1 und A_2 zweier Radionuklide werden diese – vereinfacht, Emissionswahrscheinlichkeiten gleich Eins gesetzt – nach folgenden Formeln ermittelt:

$$A_1 = \frac{R_1}{R_{\text{Tr}}} \cdot A_{\text{Tr}} \quad , \quad A_2 = \frac{R_2}{R_{\text{Tr}}} \cdot A_{\text{Tr}} \quad (\text{A1.20})$$

Dabei bedeuten:

- A_{Tr} Tracer-Aktivität in Bq;
- R_{Tr} Nettozählrate der Tracerlinie in s^{-1} ;
- R_1 Nettozählrate des Nuklids 1 in s^{-1} ;
- R_2 Nettozählrate des Nuklids 2 in s^{-1} ;

Gesucht ist hier die Unsicherheit des Aktivitätsverhältnisses $u(y)$ für $y=A_1/A_2$.

A_1 und A_2 sind über die bei beiden gemeinsam verwendeten Werte der Größen R_{Tr} und A_{Tr} korreliert. Daher muss die Unsicherheitsfortpflanzung analog zu dem zuvor gezeigten Verfahren durchgeführt werden. Diese Rechnung ist aber deutlich aufwändiger und soll hier nicht explizit vorgeführt werden (siehe dazu Winkler, (32)).

Also gilt hierfür nicht:

$$\left(\frac{u(y)}{y}\right)^2 = \left(\frac{u(A_1)}{A_1}\right)^2 + \left(\frac{u(A_2)}{A_2}\right)^2$$

Im Ergebnis kommt, bei Verwendung der Kovarianzen, eine kleinere Varianz heraus, nämlich genau diejenige, die sich ergibt, wenn man das Aktivitätsverhältnis, algebraisch vereinfacht, wie folgt berechnet:

$$y = \frac{R_1}{R_2} \quad \text{mit} \quad \left(\frac{u(y)}{y}\right)^2 = \left(\frac{u(R_1)}{R_1}\right)^2 + \left(\frac{u(R_2)}{R_2}\right)^2 \quad (\text{A1.21})$$

R_1 und R_2 sind voneinander unabhängig. Nur, wenn die Peaks zu R_1 und R_2 sich deutlich überlagern, müsste eine dadurch bedingte Kovarianz zwischen den beiden Zählraten zusätzlich berücksichtigt werden.

A1.4.3 Auswirkung der Auswahl additiver Terme in der Bestimmungsgleichung

Dieses lehrreiche Beispiel stammt aus den Vorarbeiten an einer Messanleitung des DWD.

Man betrachtet zwei Varianten einer Gleichung für eine verfahrensbezogene Nettozählrate, deren Unsicherheit man ermitteln möchte:

Variante 1:

$$R_n = R_2 - R_3 - R_3 F_a \quad (\text{A1.22a})$$

Hierin sind die R_i mit Unsicherheiten behaftete Zählraten und F_a ein Faktor, dem ebenfalls eine Unsicherheit zugeordnet ist.

Daraus folgt:

$$u^2(R_n) = \frac{R_2}{t} + \frac{R_3}{t} + \left(\frac{R_3}{t} F_a^2 + R_3^2 u^2(F_a)\right) = \frac{R_2}{t} + \frac{R_3}{t} (1 + F_a^2) + R_3^2 u^2(F_a) \quad (\text{A1.22b})$$

Variante 2:

$$R_n = R_2 - R_3 (1 + F_a) \quad (\text{A1.23a})$$

Daraus folgt:

$$u^2(R_n) = \frac{R_2}{t} + \left(\frac{R_3}{t} (1 + F_a)^2 + R_3^2 u^2(F_a) \right) \quad (\text{A1.23b})$$

Man erkennt, dass die berechneten Unsicherheiten der beiden Varianten wegen

$$(1 + F_a^2) \neq (1 + F_a)^2$$

in der Tat nicht identisch sind.

Die Ursache dafür besteht in dem Fehler, dass bei der Unsicherheitsfortpflanzung in Variante 1 so getan wird, als seien in der Gleichung für R_n der zweite und der dritte Term statistisch voneinander unabhängig; da beide Terme die gemeinsame Variable R_3 enthalten, ist dies jedoch nicht der Fall!

Auf wundersame Weise, nämlich **durch Berücksichtigung von Kovarianzen**, kann der Rechengang der Variante 1 letztlich zum selben Ergebnis wie bei Variante 2 geführt werden.

Es ist (nach Variante 1):

$$R_n = R_2 - R_3 - R_3 F_a = R_2 - [R_3 + R_3 F_a] \quad (\text{A1.24a})$$

$$u^2(R_n) = u^2(R_2) + u^2(R_3 + R_3 \cdot F_a) = \frac{R_2}{t} + u^2(R_3 + R_3 \cdot F_a) \quad (\text{A1.24b})$$

Da die beiden Terme R_3 und $R_3 F_a$ miteinander korreliert sind, ist die Varianz ihrer Summe wie folgt zu bestimmen:

$$\begin{aligned} u^2(R_3 + R_3 F_a) &= u^2(R_3) + u^2(R_3 F_a) + 2 \operatorname{cov}(R_3, R_3 F_a) = \\ &= \frac{R_3}{t} + \left[\frac{R_3}{t} F_a^2 + R_3^2 u^2(F_a) \right] + 2 \operatorname{cov}(R_3, R_3 F_a) = \\ &= \frac{R_3}{t} (1 + F_a^2) + R_3^2 u^2(F_a) + 2 \operatorname{cov}(R_3, R_3 F_a) \end{aligned} \quad (\text{A1.25})$$

Wie bestimmt man die Kovarianz zwischen den beiden Termen R_3 und $R_3 F_a$?

Hierzu führt man formal eine neue Parametrisierung ein, indem die beiden Terme als Funktionen f und g neuer Parameter z_1 und z_2 dargestellt werden, die statistisch voneinander unabhängig sind:

$$R_3 = f(z_1, z_2) = z_1 \quad (\text{A1.26a})$$

$$R_3 F_\alpha = g(z_1, z_2) = z_1 z_2 \quad (\text{A1.26b})$$

mit $z_1 = R_3$ und $z_2 = F_\alpha$.

Damit suchen wir nach $\text{cov}(f, g)$, das nach folgender allgemeiner Formel berechnet wird:

$$\text{cov}(f, g) = \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^m \frac{\partial f}{\partial z_i} \cdot \frac{\partial g}{\partial z_k} \cdot \text{cov}(z_i, z_k) \quad (\text{A1.27})$$

Hierin verschwinden die „nicht-diagonalen“ Terme wegen der statistischen Unabhängigkeit zwischen z_i und z_k : $\text{cov}(z_i, z_k) = 0$ für $i \neq k$, es ist aber $\text{cov}(z_i, z_i) = u^2(z_i)$. Damit wird daraus eine 1-fache Summe, in unserem Falle mit $m=2$:

$$\text{cov}(f, g) = \frac{\partial f}{\partial z_1} \frac{\partial g}{\partial z_1} u^2(z_1) + \frac{\partial f}{\partial z_2} \frac{\partial g}{\partial z_2} u^2(z_2) \quad (\text{A1.27a})$$

Die Kovarianz wird also auf die Varianzen der Parameter z_1 und z_2 zurückgeführt. Mit Hilfe der Gleichungen (A1.26a+b) berechnen wir die partiellen Ableitungen und setzen diese in Gl. (A1.27a) ein:

$$\text{cov}(f, g) = 1 \cdot z_2 u^2(z_1) + 0 \cdot z_1 u^2(z_2) = z_2 u^2(z_1) = F_\alpha u^2(R_3) = F_\alpha \frac{R_3}{t} \quad (\text{A1.28})$$

Dieses in Gl. (A1.25) eingesetzt ergibt:

$$\begin{aligned} u^2(R_3 + R_3 F_\alpha) &= \frac{R_3}{t} (1 + F_\alpha^2) + R_3^2 u^2(F_\alpha) + 2 F_\alpha \frac{R_3}{t} = \\ &= \frac{R_3}{t} (1 + 2 F_\alpha + F_\alpha^2) + R_3^2 u^2(F_\alpha) = \frac{R_3}{t} (1 + F_\alpha)^2 + R_3^2 u^2(F_\alpha) \end{aligned} \quad (\text{A1.29})$$

Setzt man dies in Gl. (A1.24b) ein, ergibt sich:

$$u^2(R_n) = \frac{R_2}{t} + \left[\frac{R_3}{t} (1 + F_\alpha)^2 + R_3^2 u^2(F_\alpha) \right], \quad (\text{A1.30})$$

was jetzt genau die Lösung aus Variante 2 (Gl. 2.23b) ist.

Man lernt hieraus, dass es bei der Aufstellung der Ausgangsgleichung darauf ankommt, die additiven Terme darin so zu wählen, dass Korrelationen zwischen ihnen vermieden werden. Erkennbare Möglichkeiten zur „Zusammenfassung“ sind unbedingt vorher auszuführen. Nur dann lässt sich die Unsicherheitsfortpflanzung „wie gewohnt“ anwenden.

ENTWURF