

K. Weise und R. Michel

# Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Vertrauensbereich in der allgemeinen Kernstrahlungs-Spektrometrie

*Es wird ein Verfahren für die allgemeine nichtlineare Entfaltung von Kernstrahlungs-Spektren und für die Berechnung der Erkennungsgrenze, der Nachweisgrenze und eines Vertrauensbereichs für einen Spektrumsparameter, z. B. die Nettofläche einer Spektrallinie, beschrieben. Das Verfahren soll die theoretische Grundlage für eine geplante Norm in der Reihe DIN 25482 bilden. Es besteht im Kern aus einer nichtlinearen Ausgleichsrechnung, z. B. nach der Methode der kleinsten Quadrate, und wird unter Berücksichtigung der Unsicherheiten aller Größen nach der Norm DIN 1319-4 in vier Schritten ausgeführt: 1) Aufstellung des Modells für die Spektrumsentfaltung, 2) Vorbereitung der Eingangsdaten, 3) Entfaltung des Spektrums, 4) Ermittlung der Erkennungsgrenze, der Nachweisgrenze und des Vertrauensbereichs. Die Modellbildung wird an Beispielen aus der Spektrometrie der Alpha- und Gammastrahlung und aus der Überwachung radioaktiver Emissionen demonstriert. An Hand der linearen Entfaltung wird gezeigt, wie das Verfahren durchgeführt wird.*

*Decision limit, detection limit, and confidence interval in general nuclear radiation spectrometry. A procedure for the general non-linear unfolding of nuclear radiation spectra and for calculating the decision limit, the detection limit, and a confidence interval of a spectrum parameter, for example the net intensity of a spectral line, is described. The procedure will serve as the theoretical basis of an envisaged German standard in the DIN 25482 series. It essentially consists in a non-linear adjustment calculation, for example using the least-squares method, takes into account the uncertainties of all quantities according to the DIN 1319-4 standard, and is carried out in four steps: 1) setting-up of the spectrum unfolding model, 2) preparation of the input data, 3) unfolding of the spectrum, 4) determination of the decision limit, the detection limit, and the confidence interval. The setting-up of the model is demonstrated by examples from the spectrometry of alpha and gamma radiation and from the monitoring of radioactive emissions. The procedure is applied to linear unfolding to show how it is used.*

## 1 Einleitung

Die Normenreihe DIN 25482 [1-4] behandelt Verfahren für die Festlegung der Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen. Die Normen DIN 25482-2, -4 und -5 [2-4] sind speziell zählenden spektrometrischen Messungen gewidmet. Dabei geht es um einfachere Fälle des Nachweises einer Spektrallinie in einem Vielkanalspektrum von Alpha- oder Gammastrahlung. Bei der Arbeit an diesen

Normen für die Spektrometrie zeigte es sich, daß auch wesentlich kompliziertere Fälle vorkommen und daher nicht außer acht gelassen werden dürfen, bei denen auf eine unter Umständen sogar nichtlineare Spektrumsentfaltung nicht verzichtet werden kann. Eine Norm auch für diese Fälle wird deshalb angestrebt. Der vorliegende Beitrag soll dafür das theoretische Fundament legen. Naturgemäß erfordern allgemeinere und schwierigere Fälle auch abstraktere Betrachtungsweisen und mächtigere mathematische Werkzeuge. Deshalb wird als Grundlage für ein Verfahren zur Spektrumsentfaltung und Berechnung der Erkennungsgrenze, der Nachweisgrenze und eines Vertrauensbereichs für eine nichtnegative Meßgröße, z. B. einen Spektrumsparameter wie die Nettofläche einer Spektrallinie, die Norm DIN 1319-4 [5] herangezogen, die sich ganz allgemein mit der Behandlung von Unsicherheiten bei der Auswertung von Messungen befaßt. Das Verfahren ist daher nicht nur auf Entfaltungen, sondern sinngemäß auch weitaus allgemeiner anwendbar.

Die Kennwerte Erkennungsgrenze und Nachweisgrenze dienen dazu, auf der Basis statistischer Verfahren bei vorgegebenen Fehlerwahrscheinlichkeiten Nachweismöglichkeiten zu beurteilen [1]. Die *Erkennungsgrenze* erlaubt zu entscheiden, ob unter registrierten Kernstrahlungsereignissen ein möglicher Beitrag einer „Probe“ tatsächlich enthalten ist oder, anders ausgedrückt, ob aus einer Messung ein positiver Wert der Meßgröße folgt. Bei zählenden nichtspektrometrischen Kernstrahlungsmessungen ist diese Meßgröße z. B. eine Aktivität, die sich als Nettoeffekt aus einer Probenmessung und einer Nulleffektmessung ergibt [1]. Bei fortschreitenden zählenden Messungen mit Anreicherung von Radionukliden auf Filtern besteht der Beitrag der „Probe“, also die Meßgröße, in einer Änderung der Aktivitätskonzentration eines durch ein Filter strömenden Mediums (Abschnitt 3.1) [6]. Bei spektrometrischen Messungen z. B. von Alpha- oder Gammastrahlung kann die „Probe“ eine Spektrallinie in einem gemessenen Spektrum sein (Abschnitte 3.1 und 3.2) [2-4,7]. Die *Nachweisgrenze* gibt an, welcher kleinste mögliche Beitrag, also kleinste positive Wert der Meßgröße, mit einem anzuwendenden Meßverfahren noch nachgewiesen werden kann, und ermöglicht so die Entscheidung darüber, ob das *Meßverfahren* bestimmten Forderungen genügt und somit für den vorgesehenen Meßzweck geeignet ist. Zu diesem Zweck wird die Nachweisgrenze mit einem Richtwert verglichen, der aufgrund von Forderungen an ein Meßverfahren aus wissenschaftlichen, gesetzlichen oder anderen Gründen vorgegeben ist. Überschreitet die Nachweisgrenze den Richtwert, so ist das Meßverfahren ungeeignet. Ein durch Meßdatenauswertung, z. B. eine Spektrumsentfaltung, ermitteltes Meßergebnis für die Meßgröße ist dagegen mit der Erkennungsgrenze zu vergleichen. Der *Vertrauensbereich*

umfaßt bei erkanntem Beitrag der „Probe“ die im Rahmen der Meßunsicherheit vernünftigen Schätzwerte für die Meßgröße [8, 9].

## 2 Aufstellung des Modells der Entfaltung

Der wichtigste, aber erfahrungsgemäß auch schwierigste Schritt einer jeden Meßdatenauswertung besteht darin, das mathematische Modell der Auswertung aufzustellen. Da ein solches Modell naturgemäß problemspezifisch sein muß, ist es nicht leicht, allgemeine Ratschläge für seine Aufstellung zu geben. Deshalb werden in Abschnitt 3 nur einige Beispiele für einfache und kompliziertere Formen der Spektrumsauswertung bei Alpha- und Gammastrahlung sowie für die Überwachung radioaktiver Emissionen bei Anreicherung der Radionuklide auf einem Filter ausführlicher behandelt.

Im Rahmen des vorliegenden Beitrags besteht die Meßdatenauswertung darin, eine im allgemeinen nichtlineare Ausgleichung an einem gemessenen Vielkanal-Kernstrahlungsspektrum oder auch mehreren solcher Spektren sowie anderen Daten durchzuführen. Diese Auswertung wird üblicherweise auch kurz Entfaltung genannt. Zuerst sind die Eingangsgrößen und Ergebnisgrößen der Entfaltung einzuführen:

Eingangsgrößen der Entfaltung sind alle Größen, von denen Meßdaten oder andere Daten herangezogen werden und die mit Unsicherheiten behaftet sind. Das sind zum einen alle Größen  $x_i$ , für die ein Meß- oder Schätzwert vorliegt und die der Ausgleichung unterliegen sollen.  $n_x$  sei ihre Anzahl,  $z_i$  der ausgeglichene Wert zu  $x_i$ . Jedem Kanal jedes auszuwertenden Vielkanalspektrums ist eine solche Größe  $x_i$  zuzuordnen, ebenso jedem zu ermittelnden Parameter, für den bereits ein Schätzwert gegeben ist. Das können z.B. Spektrumsparameter sein wie die Breiten von Spektrallinien oder auch Parameter einer Ansprechmatrix des Spektrometers. Eingangsgrößen sind zum anderen  $n_x$  sonstige unsicher bekannte Größen  $t_i$ , für die zwar ein Schätzwert vorliegt, die aber nicht ausgeglichen werden sollen, z.B. Stützstellen, Kalibrierparameter, Korrekptions- und Einflußgrößen und auch andere Parameter der im vorangehenden Satz genannten Art. Grundsätzlich sollten zwar alle Größen, für die ein Schätzwert verfügbar ist, auch ausgeglichen werden. Aus Aufwandsgründen muß jedoch oft darauf verzichtet werden, oder manche Größen wurden in anderen Experimenten gemessen, so daß es nicht sinnvoll ist, sie bei der Entfaltung der vorliegenden Vielkanalspektren mitauszugleichen. Größen, die genügend genau bekannt sind, so daß ihre Unsicherheit vernachlässigt werden kann oder soll, werden nicht zu den Eingangsgrößen gerechnet, sondern als Konstanten behandelt. Soll allein die Poisson-Statistik der Zählkanäle von Vielkanalspektren berücksichtigt werden, so sind nur die diesen Kanälen zugeordneten Größen  $x_i$  als Eingangsgrößen zu betrachten, alle übrigen als Konstanten.

Ergebnisgrößen  $y_i$  der Entfaltung sind die zu berechnenden  $n_y$  Parameter der Ausgleichung.  $n_y$  sollte möglichst klein sein. Die Ergebnisgrößen können z.B. ebenfalls Spektrumsparameter sein wie die Flächen von Spektrallinien oder die Höhe eines Untergrunds oder nicht bekannte Parameter einer Ansprechmatrix des Spektrometers. Die Meßgröße  $Y$ , für die die Erkennungsgrenze, die Nachweisgrenze sowie ein Vertrauensbereich ermittelt werden sollen, ist eine der Ergebnisgrößen. Sie ist so zu definieren, daß  $Y=0$ , wenn kein Beitrag der „Probe“, z.B. einer Spektrallinie, vorliegt, und anderenfalls  $Y > 0$ .

Alle erwähnten Größen werden jeweils in den Spaltenmatrizen (oder Vektoren)  $x$ ,  $z$ ,  $t$  bzw.  $y$  zusammengefaßt. Der

Vektor  $v$  bezeichne abkürzend die Zusammenfassung von  $x$  und  $t$ , also alle Eingangsgrößen. Für vorliegende Meß- und Schätzwerte von  $x$  und  $t$  sowie für die durch die Entfaltung ermittelten Meßergebnisse für  $y$  werden jeweils dieselben Symbole wie für die Größen verwendet.

Das Modell der Entfaltung besteht aus  $n_M$  Beziehungen zwischen den beteiligten Größen. Diese Beziehungen lassen sich mittels einer Spaltenmatrix  $M$  von Modellfunktionen  $M_i$ , die von den Größen abhängen, formal und sehr allgemein in der Form

$$M(x, y, t) = O \quad (1)$$

schreiben ( $O$  Nullvektor). Als Modell einer linearen Entfaltung könnte z.B. mit der *Ansprechmatrix*  $A$  des Spektrometers

$$M(x, y, t) = A(t)y - x = O \quad (2)$$

angesetzt werden. Das Modell einer nichtlinearen Entfaltung lautet oft

$$M(x, y, t) = J(y, t) - x = O. \quad (3)$$

Ist eine Ergebnisgröße  $y_i$  gleichzeitig Eingangsgröße  $x_i$ , wenn bereits ein Schätzwert gegeben ist, so ist die Gleichung  $y_i - x_i = 0$  zu den Modellgleichungen zu nehmen. Mitunter hängen Ergebnisgrößen, z.B. eine Aktivität, Teilchenfluenz oder Äquivalentdosis, von anderen Ergebnisgrößen ab.  $Y$  kann eine dieser Größen sein. Die entsprechenden funktionalen Beziehungen sind ebenfalls in das Modell aufzunehmen. Die Modellfunktionen  $M$  brauchen nicht in Form von expliziten mathematischen Ausdrücken vorzuliegen, es genügt ein Algorithmus, z.B. in Form eines Computerprogramms, der alle erforderlichen Berechnungen auszuführen erlaubt. Sehr formal läßt sich dieser Algorithmus mittels geeigneter Funktionen  $F$  und  $G$  auch in der Form

$$y = F(x, t) = F(v); \quad z = G(x, y, t) = H(v) \quad (4)$$

mit  $H(v) = G(x, F(x, t), t)$  schreiben. Die erste Gleichung stellt formal die Auflösung der Modellgleichung (1) nach  $y$  dar. Die zweite Gleichung führt zu den ausgeglichenen Werten  $z$ , d.h. den durch die Ausgleichung verbesserten Schätzwerten für  $x$ .

Matrizen partieller Ableitungen der Modellfunktionen nach den Größen werden im folgenden entsprechend dem Beispiel  $M_x \equiv (\partial M_i / \partial x_k)$  bezeichnet. In den Gl. (2) und (3) ist  $n_M = n_x$  und  $M_x = -E$  ( $E$  Einheitsmatrix), in Gl. (2)  $M_y = A$ , in Gl. (3)  $M_y = J_y$ . Für das betrachtete Verfahren muß  $n_y \leq n_M \leq n_x$  sein, und es darf zwischen den Funktionen  $M_i$  keine Beziehung bestehen. Danach müssen  $A$  und  $J_y$  den Rang  $n_y$  besitzen. Anderenfalls ist die Entfaltung zwar auch noch möglich, aber wesentlich aufwendiger. Das betrifft vor allem unterbestimmte Fälle, z.B. Wenigkanal-Entfaltungen [8].

In vielen Fällen, insbesondere wenn die obigen Funktionen nur in Form von Computerprogrammen gegeben sind, sind die partiellen Ableitungen nicht explizit verfügbar. Sie können dann numerisch entsprechend dem Beispiel

$$\frac{\partial F_i}{\partial x_k} = \frac{1}{\Delta x_k} \left( F_i(x_1, \dots, x_k + \Delta x_k/2, \dots, x_n, t) - F_i(x_1, \dots, x_k - \Delta x_k/2, \dots, x_n, t) \right) \quad (5)$$

genügend genau angenähert werden, wobei es zweckmäßig ist, als Inkrement  $\Delta x_k$  die Standardunsicherheit  $u(x_k)$  von  $x_k$  einzusetzen, die in Abschnitt 4 eingeführt wird. Wenn  $F_i(x, t)$  schon iterativ berechnet vorliegt, genügt oft ein einziger Iterationsschritt, um die veränderten Funktionswerte zu gewinnen.

### 3 Beispiele linearer Modelle

Wie bei vielen anderen Aufgaben ist es auch bei der Modellbildung stets zweckmäßig, ein vorliegendes Problem ganz von seinem konkreten physikalischen Sachbezug zu entkleiden und aus einer höheren Warte zu betrachten. Dann läßt sich das Modell oft leicht in eine Form bringen, die analog ist zu der ganz anderer Probleme und die es dadurch einer Modellklasse als zugehörig ausweist, für die bereits ein Lösungsweg vorgezeichnet ist. Die Modelle der in diesem Abschnitt behandelten Beispiele erweisen sich alle als linear, entweder in Abschnitt 3.1 nach Gl. (4) in der einfachen speziellen Form

$$y = Bx; \quad z = Cy \quad (6)$$

mit konstanten Matrizen  $B$  und  $C$  oder in Abschnitt 3.2 in der Form nach Gl. (2). Während das Modell nach Gl. (6) eine direkte Berechnung der Unbekannten  $y$  erlaubt, erfordert das Modell nach Gl. (2) eine Ausgleichsrechnung.

Bei den Kernstrahlungsmessungen, die in den folgenden Beispielen behandelt werden, ist jeweils ein gemessenes Vielkanalspektrum oder ein Teilbereich davon auszuwerten. Dementsprechend wird der Anzahl  $N_i$  der im Kanal  $i$  gezählten Kernstrahlungereignisse eine Eingangsgröße  $x_i$  zugeordnet. Der Kanalnummer  $i$  entspricht bei spektrometrischen Messungen die Teilchenenergie  $E_i$ . Das muß aber nicht so sein. Bei fortschreitenden Messungen an einem Filter für radioaktive Aerosolpartikeln bilden die registrierten Ereignisse aus vielen aufeinanderfolgenden Meßzeitintervallen das „Vielkanalspektrum“ (Abschnitt 3.1). Dabei entspricht der Kanalnummer  $i$  der dem Meßzeitintervall  $i$  zugeordnete Zeitpunkt  $\vartheta_i$ .

#### 3.1 Lineare Modelle bei der Gammaskpektrometrie und bei der fortschreitenden Messung am Filter

Im ersten Beispiel eines linearen Modells nach Gl. (6) werden die gammaskpektrometrischen Messungen betrachtet, mit denen sich die Normen DIN 25482-2 und -5 [2, 4] beschäftigen. Dabei geht es um den Nachweis einer einzelnen Spektrallinie bekannter Lage und Halbwertsbreite in einem Teilbereich eines Vielkanalspektrums und auf einem auch von Ausläufern benachbarter Spektrallinien herrührenden Untergrund. Für die Form der Spektrallinie wird eine Gaußkurve und für den Untergrund werden ein Polynom dritten Grades oder eine Gerade angesetzt.

Ein zweites Beispiel eines solchen Modells findet Anwendung bei fortschreitenden Kernstrahlungsmessungen mit Anreicherung langlebiger Radionuklide auf einem Filter, z.B. bei der Überwachung der Fortluft von Kernkraftwerken. Damit befaßt sich die in Arbeit befindliche Norm DIN 25482-7. Hierbei geht es darum, eine Änderung der Aktivitätskonzentration des durch das Filter strömenden Mediums

nachzuweisen [6]. Die Kanäle des „Vielkanalspektrums“ sind in diesem Fall aufeinanderfolgende Meßzeitintervalle. Für den Verlauf der Zählrate in Teilbereichen des „Spektrums“ wird je eine Gerade angesetzt. Die Aktivitätskonzentration ist proportional zum Anstieg der Zählrate.

In beiden Beispielen werden alle Parameter, wie die Lage  $E_0$  und die Varianz  $\sigma^2$  der Gaußkurve sowie die Parameter der Energiekalibrierung und alle Koeffizienten, als bekannte Konstanten angesehen. Der Vektor  $t$  kommt also nicht vor. Einige der Ergebnisgrößen  $y_i$  werden entsprechend Gl. (6) mit geeignet vorzugebenden Koeffizienten  $p_{ik}$  direkt als lineare Funktionen der den Kanälen eines Teilbereichs  $\mathcal{A}$  des Spektrums zugeordneten Eingangsgrößen  $x_k$  angesetzt:

$$y_i = \sum_{k \in \mathcal{A}} p_{ik} x_k. \quad (7)$$

Bei der Untersuchung einer einzelnen Spektrallinie in einem Gammaskpektrum werden in der Norm DIN 25482-2 fünf aneinander anschließende Teilbereiche  $\mathcal{A}_i$  ( $i = 1, \dots, 5$ ) des Vielkanalspektrums festgelegt, zuerst der Bereich  $\mathcal{B} \equiv \mathcal{A}_3$  mit  $m$  Kanälen, der die Linie umfaßt, und dann für die Ermittlung des Untergrunds, der auch von Ausläufern anderer Linien stammen kann, unterhalb und oberhalb anschließend an  $\mathcal{B}$  je zwei weitere Bereiche  $\mathcal{A}_i$  mit gleicher Kanalanzahl  $n$  in der Reihenfolge  $\mathcal{A}_1, \mathcal{A}_2, \mathcal{B}, \mathcal{A}_3, \mathcal{A}_4$ . Mit  $p_{ik} = 1$  sind die  $y_i$  nach Gl. (7) die Summen der  $x_k$ , also der Kanalhalte in den einzelnen Bereichen. Mit den Hilfsgrößen  $\xi = y_1 + y_2 + y_3 + y_4$  und  $\xi' = y_1 - y_2 - y_3 + y_4$  und den Parametern  $q = m/(4n)$  und  $r = q(5/4 + 4q + 8q^2/3)/(1 + 2q)$  wird dann der Untergrund im Bereich  $\mathcal{B}$  der Linie durch  $y_0 = q\xi - r\xi'$  geschätzt. Der gesuchte Nettoeffekt  $Y$ , die Anzahl der Ereignisse, die im Bereich  $\mathcal{B}$  der Spektrallinie zuzusprechen sind, ist schließlich  $Y \equiv y_6 = y_5 - y_0$ . Alle  $y_i$  sind linear von den  $x_k$  abhängig. Die Parameter  $q$  und  $r$  folgen aus einem Vierpunkt-Interpolationspolynom nach Lagrange, einer kubischen Parabel, das durch die vier Punkte mit den Bereichsmitten als Abszissen und  $y_i/n$  ( $i \leq 4$ ) als Ordinaten gelegt wird und den Untergrund in den Bereichen darstellen soll. Die  $z_k$  sind die Funktionswerte des Polynoms. Sie hängen linear von den  $y_i$  ( $i \leq 4$ ) ab.  $n$  ist möglichst groß zu wählen, aber so, daß das Verträglichkeitskriterium nach Abschnitt 5.2 noch erfüllt ist. Es genügt in manchen Fällen, und auf diese beschränkt sich die Norm DIN 25482-5 [4], eine Interpolationsgerade durch die beiden Punkte mit den Grenzen zwischen  $\mathcal{A}_1$  und  $\mathcal{A}_2$  bzw.  $\mathcal{A}_3$  und  $\mathcal{A}_4$  als Abszissen und  $(y_1 + y_2)/(2n)$  bzw.  $(y_3 + y_4)/(2n)$  als Ordinaten zu legen. Dann ist  $r = 0$ . Äquivalent dazu können auch die Grenzen von  $\mathcal{B}$  als Abszissen gewählt und der Untergrund unterhalb und oberhalb von  $\mathcal{B}$  jeweils konstant in Höhe der genannten Ordinaten angesetzt werden („Trapezregel“).

Bei der Messung am Filter sind  $y_1$  und  $y_2$  einerseits und  $y_3$  und  $y_4$  andererseits die Koeffizienten der Geraden  $z_i/\tau_i = y_1 + y_2 \cdot (\vartheta_i - \vartheta_0)$  und  $z_i/\tau_i = y_3 + y_4 \cdot (\vartheta_i - \vartheta_0)$ , die den zeitlichen Verlauf der Zählrate in zwei Teilbereichen  $\mathcal{A}_1$  und  $\mathcal{A}_2$  des „Vielkanalspektrums“ darstellen sollen.  $\vartheta_0$  ist ein Bezugszeitpunkt,  $\vartheta_i$  der zugeordnete Zeitpunkt und  $\tau_i$  die Dauer des Meßzeitintervalls  $i$ .  $y_2$  und  $y_4$  sind die der Aktivitätskonzentration proportionalen zeitlichen Ableitungen der Zählrate in den beiden Teilbereichen. Soll eine Erhöhung der Aktivitätskonzentration als Meßgröße  $Y$  ermittelt werden, so gilt also  $Y \equiv y_5 = K \cdot (y_4 - y_2)$ .  $K$  ist ein Kalibrierfaktor. Man erkennt, daß sowohl  $y$  von  $x$  als auch  $z$  von  $y$  wie in Gl. (6) linear abhängen. Die Elemente der Matrizen  $B$  und  $C$  lauten:

$$\begin{aligned}
 k \in \mathcal{A}_1: & \quad B_{ik} = \rho_{ik} \quad (i = 1, 2); \quad B_{ik} = 0 \quad (i = 3, 4); \quad B_{5k} = -K\rho_{2k}; \\
 k \in \mathcal{A}_2: & \quad B_{ik} = 0 \quad (i = 1, 2); \quad B_{ik} = \rho_{ik} \quad (i = 3, 4); \quad B_{5k} = K\rho_{4k}; \\
 i \in \mathcal{A}_1: & \quad C_{i1} = \tau_i; \quad C_{i2} = (\vartheta_i - \vartheta_0) \tau_i; \quad C_{ik} = 0 \quad (k = 3, 4, 5); \\
 i \in \mathcal{A}_2: & \quad C_{ik} = 0 \quad (k = 1, 2, 5); \quad C_{i3} = \tau_i; \quad C_{i4} = (\vartheta_i - \vartheta_0) \tau_i. \quad (8)
 \end{aligned}$$

### 3.2 Ansprechmatrix bei Alpha- und Gammastrahlung

Bei den alphaspektrometrischen Messungen, die in der Norm DIN 25482-4 [3] betrachtet werden, liegt ein Fall nach Gl. (2) vor, also ein Modell der Form  $A(t)y = x$ . Das mit einem Halbleiterdetektor oder einer Gitterionisationskammer gemessene Spektrum der Alphastrahlung wird als Überlagerung von Spektrallinien aufgefaßt, im allgemeinen ohne einen Untergrundanteil. Für die Form der Spektrallinie  $j$  wird angesetzt [7, 10-12]:

$$\begin{aligned}
 L_j(E) &= \int_{-\infty}^{\infty} dE' R_j(E') \cdot \exp\left(-\frac{(E' - E)^2}{2\sigma_j^2}\right) / \sqrt{2\pi\sigma_j^2}; \\
 R_j(E) &= a_{0j}\delta(E - E_{0j}) + \sum_{k=1}^3 (a_{kj}/\tau_{kj}) \exp\left((E - E_{0j})/\tau_{kj}\right) \quad (E \leq E_{0j}); \\
 R_j(E) &= 0 \quad (E > E_{0j}); \quad a_{0j} + a_{1j} + a_{2j} + a_{3j} = 1. \quad (9)
 \end{aligned}$$

$E$  ist die Energie der Alphateilchen, alle übrigen Größen sind gegebene Parameter der Spektrallinie. Diese Parameter aller Linien sowie die Parameter der Energiekalibrierung, die die Kanalnummer  $i$  und die Energie  $E$  miteinander verknüpfen, gehören zu den Eingangsgrößen  $t$  oder werden als bekannte Konstanten angesehen. Die Elemente der Ansprechmatrix  $A(t)$  lauten  $A_{ij} = L_j(E_i)$ , wobei  $E_i$  die dem Kanal  $i$  zugeordnete Energie ist.

Die Spektrallinie mit ihrer Lage bei der Energie  $E_{0j}$  wird physikalisch durch das erste Glied von  $R_j(E)$  in Gl. (9), d.h. durch die Deltafunktion charakterisiert. Die drei folgenden Terme beschreiben den Energieverlust der Alphateilchen auf ihrem Weg bis zur Registrierung. Das Faltungsintegral in der ersten Zeile von Gl. (9) berücksichtigt die Auflösung  $\sigma$  des Spektrometers. Diese hängt im allgemeinen von der Energie  $E$  ab.

Die Linienflächen sind die gesuchten Parameter  $y_j$  und bilden den Vektor  $y$  der Ergebnisgrößen, eine davon ist die interessierende Größe  $Y$ . Für das Spektrum gilt damit der funktionale Ansatz  $\sum_j L_j(E)y_j$  oder, mit  $E = E_i$  für die einzelnen Kanäle als Vektor geschrieben,  $A(t)y$ . Es kann vorkommen, daß einige der Parameter  $t$ , z.B. Lagen von Spektrallinien, nicht bekannt sind, sondern ebenfalls Ziele der Entfaltung sein sollen. Dann sind diese unbekanntes Größen zu den Ergebnisgrößen  $y$  zu nehmen.  $A$  ist nun auch von  $y$  abhängig, und es liegt der Fall eines nichtlinearen Modells nach Gl. (3) mit  $J(y, t) = A(y, t)$  vor.

Die Funktionen  $L_j(E)$  sind die *Ansprechfunktionen* des Spektrometers, z.B. eines Halbleiterdetektors oder einer Gitterionisationskammer in der Alphaspektrometrie oder eines Bonnerkugel-Detektorsystems in der Neutronenspektrometrie. Sie sind, mathematisch gesehen, weitgehend frei wählbar und können deshalb so angesetzt werden, wie es für die jeweilige zu lösende Entfaltungsaufgabe phänomenologisch oder physikalisch zweckmäßig ist. Sie können auch gemessen oder unter Berücksichtigung der zugrundeliegenden physikalischen Vorgänge berechnet sein und in numerischer oder analytischer Form vorliegen. Mit den Ansprechfunktionen können nicht nur Linienformen dargestellt werden, sondern

es kann auch ein Untergrund durch Überlagerung solcher Funktionen beliebig modelliert werden, z.B. auch die „Stufe“, die unter einer Gammaspektrallinie aufgrund der unvollständigen Sammlung von Ladungsträgern im Halbleiterdetektor erwartet werden muß, in den Normen DIN 25482-2 und -5 aber nicht berücksichtigt ist, was die Anwendbarkeit dieser Normen einschränkt und mit Recht als nicht dem Stand der Meßtechnik entsprechend kritisiert worden ist. In dem gammaspektrometrischen Beispiel von Abschnitt 3.1 läßt sich z.B. ansetzen:

$$\begin{aligned}
 L_1(E) &= \exp(-(E - E_0)^2/(2\sigma^2))/\sqrt{2\pi\sigma^2}; \\
 L_2(E) &= \arctan(-(E - E_0)/a); \\
 L_j(E) &= (E - E_0)^{-j}; \quad (j = 3, 4, 5, 6). \quad (10)
 \end{aligned}$$

Die erste Funktion ist die Gaußkurve als Linienform, die zweite oder eine ähnliche Funktion könnte die Stufe darstellen.  $a$  ist ein vorzugebener Parameter für die Steilheit der Stufe. Die restlichen Funktionen dienen der phänomenologischen Modellierung des Untergrunds als Polynom dritten Grades, wobei statt  $E$  auch eine davon abhängige andere Variable, z.B. die Kanalnummer, gewählt werden kann.

### 4 Vorbereitung der Eingangsdaten

Für die Entfaltung werden Schätzwerte für die Eingangsgrößen  $x$  und  $t$  sowie die zugehörige *Unsicherheitsmatrix*  $U_x \equiv U(x, t)$  benötigt, die allgemein nach der Norm DIN 1319-4 [5] oder nach [9] als *Kovarianzmatrix* aufzustellen oder heranzuziehen ist. Die Unsicherheitsmatrix  $U(x, t)$  wird in Form einer Funktion von  $x$  benötigt, da  $x$  bei der Ermittlung der Erkennungs- und Nachweisgrenze für  $Y$  variiert werden muß, nicht jedoch  $t$ . Die Unsicherheitsmatrizen  $U_x$  und  $U_t$  von  $x$  bzw.  $t$  allein sind Teilmatrizen von  $U_x$ . Der Rang von  $U_x$  darf nicht kleiner als  $n_M$  sein. Meist stammen die Daten für  $x$  und  $t$  aus unabhängigen Experimenten. Dann besteht zwischen  $x$  und  $t$  keine Korrelation, und die zu allen Paaren  $x_i$  und  $t_k$  gehörenden Matrixelemente von  $U_x$  verschwinden. Im folgenden wird generell das zu irgendeiner Größe  $q$  gehörende Diagonalelement einer Unsicherheitsmatrix mit  $u^2(q)$  bezeichnet.  $u(q)$  wird *Standardunsicherheit* der Größe  $q$  genannt [9].

Vorgelegt sei z.B. ein gemessenes Vielkanalspektrum oder ein Bereich eines solchen Spektrums.  $N_i$  sei die Anzahl der Ereignisse, die im Kanal  $i$  während der Meßdauer  $T$  gezählt wurden. Bei Annahme von unabhängigen Poisson-Verteilungen, die den Ereignishäufigkeiten in den einzelnen Kanälen zugrunde liegen, lassen sich dann  $x_i = N_i$  und eine diagonale zugehörige Unsicherheitsmatrix  $U_x$  mit den Diagonalelementen  $u^2(x_i) = N_i$ , d.h.  $U_x = \text{diag}(x)$ , ansetzen. Oft ist es zweckmäßig, eine Vorauswertung vorzunehmen. Sind die  $N_i$  z.B. noch zu korrigieren, wenn  $N_{0i}$  Ereignisse eines Vergleichspektrums während der Meßdauer  $T_0$  unabhängig registriert wurden, z.B. bei der Messung des Nulleffekts oder einer Blindprobe, so sind entweder eigene Eingangsgrößen  $x_{0i}$  zu den Kanälen des Vergleichspektrums einzuführen und wie vorstehend zu behandeln, oder aber es sind nur die gemessenen Nettozählraten  $x_i = N_i/T - N_{0i}/T_0$  als Eingangsgrößen anzusehen. Die hierzu gehörige Unsicherheitsmatrix  $U_x$  ist dann ebenfalls diagonal mit den Diagonalelementen  $u^2(x_i) = N_i/T^2 + N_{0i}/T_0^2$ . Die Meßdauern  $T$  und  $T_0$  sind als genügend genau bekannt vorausgesetzt, so daß ihre Unsicherheiten vernachlässigbar sind und sie als Konstanten angesehen werden können. Die vorstehend als diagonal angesetzte Unsicherheitsmatrix  $U_x$  muß im Fall der Modelle

nach den Gin. (2) und (3) wegen  $n_M = n_x$  regulär sein, also von Null verschiedene Diagonalelemente  $u^2(x_i)$  aufweisen (Abschnitt 7). Notfalls darf in allen Kanälen  $N_i$  durch  $N_i + 1$  ersetzt werden ( $N + 1$  ist eine Bayes-Schätzung des Parameters  $\mu$  einer Poisson-verteilten Zufallsvariablen bei  $N$  registrierten Ereignissen).

5 Spektrumsentfaltung  
5.1 Entfaltungsverfahren

Die Berechnung der Ergebnisgrößen  $y$  und ihrer Unsicherheitsmatrix  $U_y$  sowie der ausgeglichenen Werte  $z$  der Eingangsgrößen  $x$  aus den gegebenen Meß- und Schätzwerten der Eingangsgrößen  $v$  und der Unsicherheitsmatrix  $U_v$  dieser Größen stellt eine im allgemeinen nichtlineare Ausgleichsrechnung dar. Formal schon ausreichend für diese Entfaltung sind gegebene geeignete Funktionen oder Algorithmen in der Form nach Gl. (4). Dann ist nach der Norm DIN 1319-4 [5]

$$U_y = F, U_v, F_v^T; \quad U_z = H, U_v, H_v^T. \tag{11}$$

Auf die recht aufwendige Berechnung von  $U_z$  kann meist verzichtet werden, wenn  $z$  nicht zu stark von den Eingangswerten  $x$  abweicht und nur die Diagonalelemente  $u^2(z_i)$  benötigt werden, für die dann näherungsweise  $u^2(x_i)$  genommen werden kann (Abschnitt 5.2).  $U_z$  ist oft singular, denn der Rang von  $U_z$  ist  $r \leq n_y + n_x$ , was kleiner als  $n_x$  sein kann, weil häufig  $n_y \ll n_x$ .

Die meistens angewendete Methode der Ausgleichung ist die Methode der kleinsten Quadrate.  $y$  und  $z$  sind danach und nach der Norm DIN 1319-4 [5] so zu ermitteln, daß

$$\chi^2 = (z - x)^T U_x^{-1} (z - x) = \min \tag{12}$$

unter der Nebenbedingung

$$M(z, y, t) = 0, \tag{13}$$

die durch Einsetzen von  $z$  für  $x$  in Gl. (1) entsteht. Die Prozedur zur Lösung dieser Minimierungsaufgabe wird formal ebenfalls durch Gl. (4) beschrieben.

Unter Vernachlässigung aller zweiten und höheren Ableitungen kann das Modell mit  $M \equiv M(x, y, t)$  durch

$$M(z, y, t) = M + M_x \cdot (z - x) = 0 \tag{14}$$

angenähert werden. Nach der Methode von Lagrange ist dann  $y$  eine Lösung des aus  $n_y$  Gleichungen bestehenden nichtlinearen Gleichungssystems

$$M_y^T K M = 0 \tag{15}$$

mit  $K = (M_x U_x M_x^T)^{-1}$ . Das Lösungsverfahren für Gl. (15) ist formal ebenfalls ein Algorithmus  $y = F(v)$  nach Gl.(4). Weiterhin sind

$$U'_y = (M_y^T K M_y)^{-1} \tag{16}$$

$$z = x - U_x M_x^T K M = H(v); \tag{17}$$

$$U'_z = U_x - U_x M_x^T (K - K M_y U'_y M_y^T K) M_x U_x; \tag{18}$$

$$\min \chi^2 = M^T K M. \tag{19}$$

$U'_y$  und  $U'_z$  sind vorläufige Unsicherheitsmatrizen von  $y$  bzw.  $z$ , in denen die Unsicherheit von  $t$  noch nicht berücksichtigt ist.

Die Hilfsmatrix  $K$  muß existieren, woraus folgt, daß der Rang von  $M_x$  und  $U_x$  mindestens  $n_M$  sein muß. Das ist nicht immer gewährleistet, z.B. wenn  $n_M > n_x$ . Trotzdem können dann Lösungen der Minimierungsaufgabe existieren und mit der Methode von Lagrange gefunden werden. Lediglich die vorstehenden Formeln sind nicht mehr anwendbar. In unterbestimmten Fällen, wenn  $n_y > n_M$ , gibt es unendlich viele Lösungen, aus denen jedoch eine sinnvolle ausgewählt werden kann [8].

Die numerische Rechnung sollte zweckmäßig iterativ durchgeführt werden. Ist eine Näherung  $y_0$  für  $y$  bekannt, so ergibt sich oft eine verbesserte Näherung  $y_1$  durch

$$y_1 = y_0 - \lambda (U'_y M_y^T K M)_0. \tag{20}$$

Der Index 0 an dem zweiten Term besagt, daß hier  $y_0$  anstelle von  $y$  einzusetzen ist. Zunächst ist  $\lambda = 1$  zu setzen. Falls die Iteration nicht konvergiert, ist  $\lambda$  zumindest zeitweilig zu verkleinern.  $U'_y$  braucht nicht bei jedem Iterationsschritt neu berechnet zu werden. Mitunter besitzt  $\chi^2$  mehrere oder gar viele Minima, wozu oft physikalisch nicht sinnvolle Lösungen gehören. In solchen Fällen besteht die Hauptschwierigkeit darin, eine möglichst gute Anfangsnäherung zu finden, so daß die Iteration wirklich gegen die gesuchte Lösung konvergiert. Zu anderen Iterationsverfahren siehe [13, 14].

Schließlich muß auch noch die Unsicherheitsmatrix  $U_t$  der Eingangsgrößen  $t$  Berücksichtigung finden. Unter der Voraussetzung, daß  $x$  und  $t$  nicht korreliert sind, gilt

$$U_y = U'_y + Q U_t Q^T. \tag{21}$$

Für  $U_z$  gilt eine analoge Gleichung. Die Elemente  $Q_{ik}$  der formal mit  $F_t$  identischen Empfindlichkeitsmatrix  $Q$  ergeben sich entsprechend Gl. (5) wie folgt: Für jedes  $k$  wird  $t_k$  um  $\Delta t_k/2$  (z.B.  $\Delta t_k = u(t_k)$ ) erhöht und erniedrigt und jedesmal das dadurch veränderte  $y$  errechnet, wobei meist ein einziger Iterationsschritt genügt.  $y^{(k+)}$  bzw.  $y^{(k-)}$  seien die Ergebnisse. Dann ist

$$Q_{ik} = \frac{y_i^{(k+)} - y_i^{(k-)}}{\Delta t_k}. \tag{22}$$

$U_y$  und  $U_z$  können auch nach Gl. (11) mit  $F$  als Lösungsalgorithmus von Gl. (15) und  $H$  nach Gl. (17) berechnet werden.

5.2 Verträglichkeitsprüfung

Im folgenden werden alle auftretenden Wahrscheinlichkeitsverteilungen als Normalverteilungen vorausgesetzt, obwohl diese Annahme nicht geprüft wird und durchaus falsch sein kann. Zu Verteilungen siehe [8]. Sind nur ein Schätzwert irgendeiner Größe  $q$  und deren Standardunsicherheit  $u(q)$  bekannt und liegt sonst keine weitere Information vor, so folgt aus dem Prinzip der maximalen Entropie als wahrscheinlichste Verteilung eine Normalverteilung mit dem Schätzwert als Erwartungswert und mit  $u^2(q)$  als Varianz. Diese Verteilung drückt den Stand der unvollständigen Kenntnis über die Größe  $q$  aus, darf aber nicht als Verteilung relativer Häufigkeiten irgendwelcher auftretender Werte von  $q$  verstanden werden [8].  $k_p$  sei das Quantil der standardisierten Normalverteilung zur Wahrscheinlichkeit  $p$ .

Formeln für die Berechnung von  $k_p$  für Werte  $p$  nahe Eins sind in [15] angegeben.

Bei jeder Auswertung muß unbedingt geprüft werden, ob das Modell, die Lösung und die Eingangsdaten miteinander verträglich sind. Das kann angenommen werden, wenn das Chiquadrat-Kriterium, d.h. im Fall von Gl. (4) mit Gl. (12) die Bedingung

$$|\chi^2 - n_x| \leq k_{1-\delta/2} \sqrt{2n_x} \quad (23)$$

und bei der Methode der kleinsten Quadrate die Bedingung

$$|\min \chi^2 - \nu| \leq k_{1-\delta/2} \sqrt{2\nu}; \quad \nu = n_M - n_y, \quad (24)$$

erfüllt ist, wobei  $k_{1-\delta/2}$  zu vereinbaren ist.  $\delta$  ist eine vorzuziehende Wahrscheinlichkeit,  $\nu$  die Anzahl der Freiheitsgrade. Mit der empfohlenen Wahl  $k_{1-\delta/2} = 2$  wird das Chiquadrat-Kriterium zu einem moderaten Kriterium, das sich in der Praxis der Kurvenausgleichungen als vernünftig bewährt hat. Falls das Kriterium verletzt ist, sind die Eingangsdaten und das Modell kritisch zu untersuchen. Es kann auch versucht werden, das Modell zu verbessern, z.B. durch Einbeziehen bisher unbeachteter möglicher Linien im Spektrum.

Die Lösung muß auch physikalisch sinnvoll sein, z.B. dürfen sich für aus physikalischen Gründen nichtnegative Größen, wie die Nettoflächen von Spektrallinien, höchstens im Rahmen ihrer Unsicherheit, d.h. etwa zweifacher Standardunsicherheit, negative Werte ergeben. Mitunter läßt sich schon durch geeignete Modellbildung verhindern, daß Werte für eine Größe  $q$  negativ werden können, z.B. indem mit  $q' = \ln q$  statt mit  $q$  gerechnet wird. Auch diejenigen Werte  $z_i$  von  $z$ , die den Kanälen zugeordnet sind, dürfen nicht signifikant negativ sein. Darum muß mit einer ebenfalls vorzuziehenden Wahrscheinlichkeit  $\epsilon$

$$z_i \geq -k_{1-\epsilon/r} u(z_i) \quad (25)$$

für alle Kanäle gelten. Zum Rang  $r$  von  $U_z$  siehe Abschnitt 5.1. Diese Bedingung ist eine Näherung, deshalb kann auch die Näherung  $u(x_i)$  für  $u(z_i)$  genügen, weil sich  $U_z$  nicht leicht berechnen läßt. Zu beachten ist, daß in Gl. (25)  $k_{1-\epsilon/r}$  auftritt und nicht  $k_{1-\epsilon}$  oder  $k_{1-\epsilon/n_x}$ . Das liegt daran, daß die Bedingung für die Gesamtheit der Kanäle gilt. Würde der kleinere Faktor  $k_{1-\epsilon}$  in Gl. (25) eingesetzt, so dürfte die Bedingung durchaus bei einigen unter vielen Kanälen verletzt sein. Der Rang  $r$  ist zu berücksichtigen, weil zu den ausgeglichenen Werten  $z$  starke Korrelationen gehören. Bei niedrigem Rang  $r \ll n_x$  kann es deshalb vorkommen, daß mehrere benachbarte Werte  $z_i$  zusammen negativ werden, was durch eine strengere Bedingung, d.h. mit  $k_{1-\epsilon/r} < k_{1-\epsilon/n_x}$ , vermieden werden muß. Effektiv gibt es  $r$  Klassen untereinander stark korrelierter Kanäle.

## 6 Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Vertrauensbereich

Bei der folgenden Berechnung der Erkennungsgrenze, der Nachweisgrenze und eines Vertrauensbereichs für die interessierende, in  $y$  enthaltene Meßgröße bezeichne  $Y$  ein sich aus der Entfaltung ergebendes Meßergebnis für diese Meßgröße.  $Y$  ist ein Schätzwert für den Wert  $d$  der Meßgröße, worunter deren wahrer Wert oder, wenn die Meßgröße als Zufallsgröße aufgefaßt wird, deren Erwartungswert verstanden sei. Die Meßgröße ist so zu definieren, daß ihr Wert  $d = 0$  bedeutet, daß der fragliche physikalische Effekt nicht

vorhanden ist. Anderenfalls soll  $d > 0$  sein. Es wird wieder angenommen, daß ein Meßergebnis  $Y$  für die interessierende Meßgröße einer zugrundeliegenden Verteilung entstammt, die durch eine Normalverteilung genügend gut angenähert werden kann.

Die *Erkennungsgrenze*  $Y^*$  ist derjenige Wert der Meßgröße, bei dessen Überschreitung durch ein Meßergebnis  $Y$  gefolgert wird, daß tatsächlich ein Wert  $d > 0$  vorliegt. Wenn in Wirklichkeit nur der Nulleffekt vorliegt, kommt man bei Anwendung dieser Entscheidungsregel nur mit der Wahrscheinlichkeit  $\alpha$  zu der dann falschen Entscheidung, es läge ein Wert  $d > 0$  vor (*Fehler 1. Art*). Ein Meßergebnis  $Y$  weist nur dann signifikant auf einen Wert  $d > 0$  der Meßgröße hin, wenn es unter der Hypothese  $d = 0$  genügend unwahrscheinlich ist. Bei der angenommenen Normalverteilung der Meßergebnisse mit dem Erwartungswert  $d = 0$  und der theoretischen Standardabweichung  $\sigma(0)$  muß das Meßergebnis  $Y$  deshalb größer sein als die Erkennungsgrenze, die festgelegt ist durch

$$Y^* = k_{1-\alpha} \cdot \sigma(0), \quad (26)$$

damit die Wahrscheinlichkeit für den Fehler 1. Art kleiner als  $\alpha$  ist. Zu  $k_p$ , hier mit  $p = 1 - \alpha$ , siehe Abschnitt 5.

Die Erkennungsgrenze  $Y^*$  ist der *kritische Wert* des statistischen Tests zur Entscheidung zwischen der Hypothese  $d = 0$  und der Alternativhypothese  $d > 0$ . Bei Überschreitung des kritischen Werts durch das Meßergebnis  $Y$  wird die Hypothese verworfen. Statistische Tests sind so angelegt, daß die Wahrscheinlichkeit für den Fehler 1. Art, fälschlicherweise die Hypothese zu verwerfen, höchstens gleich einem vor der Messung festzulegenden Wert  $\alpha$  ist.

Die *Nachweisgrenze*  $\eta^*$  ist der kleinste Wert der Meßgröße, der mit dem betrachteten Meßverfahren noch nachgewiesen werden kann und für den bei Anwendung der Entscheidungsregel nach dem vorangehenden Absatz die Wahrscheinlichkeit für den Fehler 2. Art, daß fälschlicherweise kein Wert  $d > 0$ , sondern nur Nulleffekt, d.h.  $d = 0$ , angenommen wird, höchstens  $\beta$  beträgt. Der Wert von  $\beta$  ist ebenfalls vorab festzulegen. Die Nachweisgrenze  $\eta^*$  liegt so hoch über der Erkennungsgrenze  $Y^*$ , daß die Wahrscheinlichkeit für den Fehler 2. Art gleich  $\beta$  ist. Sie ergibt sich aus der Festlegung

$$\eta^* = Y^* + k_{1-\beta} \cdot \sigma(\eta^*). \quad (27)$$

$\sigma(\eta^*)$  ist die theoretische Standardabweichung der zugrundeliegenden Normalverteilung mit dem Erwartungswert  $d = \eta^*$ .

Um die Erkennungsgrenze  $Y^*$  und die Nachweisgrenze  $\eta^*$ , genauer ihre für die Praxis benötigten Schätzwerte, numerisch zu berechnen, sind möglichst gute Schätzwerte für die Standardabweichung  $\sigma(d)$  mit  $d = 0$  und  $d = \eta^*$  in die Gln. (26) und (27) einzusetzen. Diese sind implizite Gleichungen, weil die einzusetzenden Schätzwerte im allgemeinen selbst von  $Y^*$  und  $\eta^*$  abhängen. Diese Kennwerte lassen sich aus den Gleichungen im speziellen Anwendungsfall jedoch durch Iteration mit den Anfangswerten  $Y^* = 0$  bzw.  $\eta^* = 0$  berechnen. Die Iteration konvergiert in den allermeisten Fällen. Häufig hängt der Schätzwert für  $\sigma(d)$  nur schwach von  $d$  ab. Dann ist in oft ausreichender Näherung

$$\eta^* = (1 + k_{1-\beta}/k_{1-\alpha}) Y^*. \quad (28)$$

In [1] wird für  $\alpha$  und  $\beta$  der Wert 0,05 empfohlen. Damit sind  $p = 0,95$  und  $k_p = 1,645$ , und Gl. (28) lautet  $\eta^* = 2 Y^*$ .

Der Vertrauensbereich zum Vertrauensniveau  $1 - \gamma$  bei einem erkannten Wert  $d > 0$  der Meßgröße ist mit einem Meßergebnis  $Y$  und der zugeordneten Standardunsicherheit  $u(Y)$  der Meßgröße durch die Beziehung

$$Y - k_{1-\gamma/2} \cdot u(Y) \leq d \leq Y + k_{1-\gamma/2} \cdot u(Y) \quad (29)$$

so festgelegt, daß die Aussage, der Vertrauensbereich überdecke den Wert  $d$  der Meßgröße, in wenigstens  $(1 - \gamma) \cdot 100\%$  aller Fälle richtig ist. Rechts und links in dieser Beziehung stehen die Vertrauensgrenzen. Für den in [1] empfohlenen Wert  $\gamma = 0,05$  ist  $k_{1-\gamma/2} = 1,960 \approx 2$ .

Für die Berechnung der Erkennungsgrenze, der Nachweisgrenze und eines Vertrauensbereichs für die interessierende Meßgröße wird deren Standardunsicherheit  $u(Y)$  als Funktion des aus der Entfaltung gewonnenen Meßergebnisses  $Y$  der Meßgröße benötigt.  $u^2(Y)$  ist das zu  $Y$  gehörende Diagonalelement der Unsicherheitsmatrix  $U_y$ .

Zu dem genannten Zweck wird nach Ausführung der Entfaltung nach Abschnitt 5 im Ergebnis für  $y$  das Meßergebnis  $Y$  durch einen anderen Wert  $d$  ersetzt, z.B.  $d = 0$ . Das so veränderte  $y$  sei mit  $\hat{y}$  bezeichnet. Mit  $\hat{y}$  wird nun das veränderte z. d.h.  $\hat{z}$ , nach den Gln. (4) oder (17) berechnet.  $\hat{z}$  ist eine Schätzung für  $x$  unter der Hypothese, daß  $Y = d$ . Die Unsicherheitsmatrix zu den veränderten Werten  $\hat{x} = \hat{z}$  für  $x$  ist dann  $\hat{U}_x = U(\hat{z}, t)$ . Mit den so veränderten Eingangswerten wird die Entfaltung wiederholt, soweit es nötig ist, um das Diagonalelement  $\hat{u}^2(Y)$  der Unsicherheitsmatrix  $\hat{U}_y$  zu berechnen.

$\hat{u}(Y)$  wird im folgenden mit  $u(Y = d)$  bezeichnet und ist ein Schätzwert für die theoretische Standardabweichung  $\sigma(d)$  in den Gln. (26) und (27). Durch Einsetzen von  $u(Y = 0)$  in Gl. (26) und  $u(Y = \eta^*)$  in Gl. (27) lassen sich erste Näherungen für die Kennwerte  $Y^*$  und  $\eta^*$  errechnen, bei letzterem iterativ. Die Näherung ist ausreichend, wenn Gl. (28) genügend genau erfüllt ist.

Unter der Hypothese  $d = 0$  sind sowohl  $u(Y = 0)$  für gesetztes  $Y = d = 0$  als auch  $u(Y)$  allgemein Schätzwerte für  $\sigma(0)$ , sofern das Meßergebnis  $Y$  zu  $u(Y)$  die Erkennungsgrenze  $Y^*$  nicht überschreitet. Wenn  $d = 0$ , darf im Extremfall also  $Y = Y^*$  sein. Aus den beiden Schätzwerten läßt sich nun ein verbesserter Schätzwert  $u_0^2 = a \cdot u^2(Y = 0) + b \cdot u^2(Y = Y^*)$  ansetzen, wobei  $a + b = 1$ , damit die Schätzung erwartungstreu ist. Die Wahl gleicher Gewichte  $a = b = 1/2$  mangels weitergehender Informationen reicht in den meisten Fällen aus, weil  $\sigma(d)$  oft nur schwach von  $d$  abhängt. Die Gleichung für die iterative numerische Berechnung einer zweiten Näherung für die Erkennungsgrenze  $Y^*$  lautet nun, indem  $u_0$  als Schätzwert für  $\sigma(0)$  in Gl. (26) eingesetzt wird,

$$Y^* = k_{1-\alpha} \sqrt{1/2(u^2(Y = 0) + u^2(Y = Y^*))}. \quad (30)$$

Die zweite Näherung für  $\eta^*$  errechnet sich damit ebenfalls iterativ nach Gl. (27).

In manchen einfacheren Fällen, z.B. wenn ein lineares Modell nach Gl. (6) vorliegt und nur Unsicherheiten aufgrund zählender Messungen beim Vorliegen von Poisson-Verteilungen zu berücksichtigen sind, kann auch die empirische Varianz  $s^2(u^2(Y))$  zur Unsicherheit  $u^2(Y)$  berechnet werden [6]. Dann lassen sich  $a$  und  $b$  auch optimal so wählen, daß die empirische Varianz  $s^2(u_0) = a^2 s^2(u^2(Y = 0)) + b^2 s^2(u^2(Y = Y^*))$  minimal wird. Die dadurch erzielbare, meist nur geringe Verbesserung rechtfertigt allerdings, auch in Anbetracht der nur als Näherung zugrunde gelegten Nor-

malverteilung, kaum den erforderlichen, im allgemeinen hohen rechnerischen Aufwand, um  $s^2(u^2(Y))$  zu gewinnen.

## 7 Anwendungsbeispiele: lineare Entfaltungen

Als Anwendungsbeispiele werden lineare Entfaltungen mit den Modellen nach den Gln. (2) und (6) betrachtet (Zu konkreteren, auch numerischen Beispielen siehe [6]).

Im Fall von Gl. (6) errechnen sich mit den Gln. (4) und (11) und der Unsicherheitsmatrix  $U_y = U_x$ , weil  $t$  nicht vorkommt, sowie mit der Matrix  $F_y = F_x = B$  der partiellen Ableitungen und unter Verzicht auf  $U_z$  zunächst

$$y = Bx; \quad z = Cy; \quad U_y = BU_x B^T \quad (31)$$

und  $\chi^2$  nach Gl. (12).  $u^2(Y)$  ist das zu  $Y$  gehörende Diagonalelement von  $U_y$ , womit sich der Vertrauensbereich nach Gl. (29) ergibt.

Bei dem Modell nach Gl. (2) sei  $A$  eine konstante Matrix,  $t$  komme also nicht vor. Werden die Matrizen  $M_x = -E$  und  $M_y = A$  der partiellen Ableitungen in die Gln. (15) bis (19) eingesetzt, so entstehen  $K = U_x^{-1}$  und  $A^T U_x^{-1} (Ay - x) = 0$ , woraus dann

$$y = U_y A^T U_x^{-1} x; \quad z = Ay; \quad U_y = (A^T U_x^{-1} A)^{-1}; \quad (32)$$

$$\min \chi^2 = x^T U_x^{-1} (x - z) \quad (33)$$

folgen. Es ist  $U'_y = U_y$ . Falls  $A$  von  $t$  abhängt, erscheint  $U'_y$  in Gl. (32). Dann ist  $U_y$  anschließend nach den Gln. (21) und (22) zu berechnen.

$x$  sei den Kanälen eines Vielkanalspektrums zugeordnet, und für die Ereignishäufigkeiten in den Kanälen seien jeweils unabhängige Poisson-Verteilungen angenommen. Dann ist  $U_x = \text{diag}(x)$  anzusetzen, und es gilt  $U_x^{-1} x = (1 \dots 1)^T$ . Es werden nun  $y$  durch  $Y = d$  zu  $\hat{y}$  und  $z$  nach Gl. (31) zu  $\hat{z} = C\hat{y}$  oder nach Gl. (32) zu  $\hat{z} = A\hat{y}$  verändert.  $\hat{z}$  sind Schätzwerte für  $x$ , wenn  $Y = d$ . Die zugehörige veränderte Unsicherheitsmatrix von  $x$  ist dann  $\hat{U}_x = \text{diag}(\hat{z})$ , woraus nach Gl. (31)  $\hat{U}_y = B\hat{U}_x B^T$  oder nach Gl. (32)  $\hat{U}_y = (A^T \hat{U}_x^{-1} A)^{-1}$  folgt. Nur das Diagonalelement  $\hat{u}^2(Y) \equiv u^2(Y = d)$  von  $\hat{U}_y$  für  $Y$  braucht berechnet zu werden, das als Schätzwert der Varianz  $\sigma^2(d)$  für die iterative Ermittlung der Erkennungsgrenze  $Y^*$  nach Gl. (30) und der Nachweisgrenze  $\eta^*$  nach Gl. (27) benötigt wird. In dem einfacheren Beispiel von Gl. (31) erweisen sich  $\hat{U}_x = \text{diag}(C\hat{y})$  und somit auch  $\hat{u}^2(Y)$  als lineare Funktionen von  $d$ .

(Eingegangen am 3. November 1994)

## Literatur

- 1 DIN 25482-1: Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen - Zählende Messungen ohne Berücksichtigung des Probenbehandlungseinflusses. Beuth-Verlag, Berlin 1989
- 2 DIN 25482-2: Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen - Zählende spektrometrische Messungen ohne Berücksichtigung des Probenbehandlungseinflusses. Beuth-Verlag, Berlin 1992
- 3 DIN 25482-4 (Entwurf): Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen - Zählende alphaspektrometrische Messungen ohne Berücksichtigung von Probenbehandlungs- und Geräteinflüssen. Beuth-Verlag, Berlin 1994
- 4 DIN 25482-5: Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen - Zählende hochauflösende gammaspektrometrische Messungen ohne Berücksichtigung des Probenbehandlungseinflusses. Beuth-Verlag, Berlin 1993

- 5 DIN 1319-4: Grundbegriffe der Meßtechnik – Behandlung von Unsicherheiten bei der Auswertung von Messungen. Beuth-Verlag, Berlin 1985
- 6 Weise, K.; Kirchhoff, K.; Sackmann, S.: Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Vertrauensbereich bei zählenden Kernstrahlungsmessungen an strömenden Medien. Kerntechnik 60 (1995) 20
- 7 Mende, O.; Michel, R.; Kirchhoff, K.; Weise, K.: Untersuchungen zur Festlegung von Erkennungs- und Nachweisgrenzen sowie Vertrauensbereichen bei alphaspektrometrischen Kernstrahlungsmessungen. In: Koelzer, W.; Maushart, R. (Hrsg.): Strahlenschutz: Physik und Meßtechnik. 26. Jahrestagung des Fachverbandes Strahlenschutz e.V., Karlsruhe. 24.–26. Mai 1994, Bd. I, S. 254–259. Verlag TÜV Rheinland, Köln 1994
- 8 Weise, K.; Wöger, W.: Eine Bayessche Theorie der Meßunsicherheit. PTB-Bericht N-11. Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig 1992; A Bayesian theory of measurement uncertainty. Meas. Sci. Technol. 4 (1993) 1
- 9 Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. International Organization for Standardization, Genf 1993
- 10 Westmeier, W.: Computerized analysis of alpha-particle spectra. Int. J. Appl. Radiat. Isot. 35 (1984) 263
- 11 Westmeier, W.: The fitting of solid state detector spectra. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A 242 (1986) 437
- 12 Bortels, G.; Collaers, P.: Analytical function for fitting peaks in alpha-particle spectra from Si-detectors. Int. J. Appl. Radiat. Isot. 38 (1987) 831
- 13 Press, H.E.; Flannery, B.P.; Teukolsky, S.A.; Vetterling, W.I.: Numerical Recipes. 2nd Edition. Cambridge University Press, Cambridge 1992
- 14 Engeln-Mühlges, G.; Reutter, F.: Formelsammlung zur Numerischen Mathematik mit Standard-FORTRAN-Programmen, 6. Auflage. BI-Wissenschaftsverlag, Mannheim 1983
- 15 Abramowitz, M.; Stegun, I.: Handbook of Mathematical Functions. Dover Publ., New York 1968

#### Die Autoren dieses Beitrags

Dir. u. Prof. Dr. rer. nat. Klaus Weise, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig, Deutschland.

Prof. Dr. rer. nat. Rolf Michel, Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie, Universität Hannover, Hannover, Deutschland.

## Books · Bücher

Liability and Compensation for Nuclear Damage. An International Overview. Herausgegeben von der OECD/NEA, Paris 1994. 201 Seiten, broschiert, DM 79,-.

Ausgehend von einer kurzen allgemeinen Einführung zum Thema Haftung und Versicherung sowie deren Anwendung auf den Nuklearsektor wird in der Broschüre ein umfassender Überblick über die bisherigen internationalen Entwicklungen auf dem Gebiet der nuklearen Haftung, den derzeitigen Stand der internationalen Regelungen und die derzeit noch unregulierten Aspekte gegeben. Bei der Darstellung des internationalen Systems der Haftung werden vor allem die Pariser Konvention über Haftpflicht auf dem nuklearen Sektor, die Brüsseler Ergänzungskonvention, die Wiener Konvention über Haftung für nukleare Schäden sowie die Konventionen über die Haftung beim Seetransport von Nuklearmaterial erläutert. Die Konventionen von Paris, Brüssel und Wien sowie das gemeinsame Protokoll sind im Anhang der Broschüre im Volltext abgedruckt.

Zwischen den Texten sind weitere interessante Informationen über internationale Organisationen und Konventionen (z.B. Unterzeichnerstaaten, Datum der Ratifizierung) optisch hervorgehoben. In einem eigenen Kapitel werden die derzeit vorhandenen nationalen Regelungen der Staaten Kanada, Frankreich, Deutschland, Japan, Niederlande, Polen, Schweiz, Großbritannien und USA wertungsfrei und kurz beschrieben.

Nach dem Reaktorunfall von Tschernobyl gab es Bestrebungen der Staaten für eine Verbesserung des internationalen Systems der Haftung. Ein Ergebnis dieser Bestrebungen war z.B. das 1992 in Kraft getretene gemeinsame Protokoll zur Anwendung der Pariser und Wiener Konventionen, das Regelungen zu Haftungs- und Schadensersatzfragen zwi-

sehen Unterzeichnerstaaten der beiden bis dahin völlig isoliert voneinander bestehenden Konventionen trifft. Trotz dieses übergeordneten Protokolls blieb eine Reihe von Problemen ungelöst. Dies betrifft u.a. Fragen des geographischen Geltungsbereiches, der Höhe und Begrenzung von Schadensersatzansprüchen, die Schadensdefinition, den Nachweis der Schadensursache u.a.m. Dieses Buch geht im einzelnen auf die durch das internationale System der Haftung bisher nicht abgedeckten Aspekte, die damit verbundenen Probleme und auf unterschiedliche Betrachtungsweisen der Beteiligten ein.

Mit dem Ziel einer weiteren Verbesserung des internationalen Systems der Haftung und des Schadenersatzes für nuklear verursachte Schäden haben die IAEA-Mitgliedsstaaten Verhandlungen aufgenommen. Ziel ist zunächst die Überarbeitung der Wiener Konvention und als weitere Herausforderung auch die Überarbeitung der Pariser und der Brüsseler Konvention. Der gegenwärtige Stand der Diskussionen wird dargestellt. Ferner wird in einem eigenständigen Kapitel der Stand der Verhandlungen zur Bildung eines internationalen Ergänzungsfonds für den Fall, daß das Schadensmaß die Haftungsgrenze des Verursachers übersteigt, dargestellt. Ziel der Verhandlung ist eine neue Konvention. Ob es eine globale oder mehrere regionale Konventionen dazu geben wird, ist derzeit noch offen. Eine langwierige Diskussion ist bei der Frage der Haftung bei von Endlagern verursachten Schäden zu erwarten, insbesondere bei in der Nachbetriebsphase verursachten Schäden.

Insgesamt vermittelt diese Broschüre dem sich nicht alltäglich mit dem internationalen System der nuklearen Haftung befassenden Leser einen guten Überblick über diese Materie.

A. Zühlke, München