

Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen

Zählende Messungen mit Berücksichtigung des
Probenbehandlungs- und Geräteinflusses

DIN
25 482
Teil 6

Limit of detection and limit of decision for nuclear radiation measurements; counting measurements with allowance for the influence of sample treatment and equipment used

Inhalt

	Seite		Seite
1 Anwendungsbereich	1	4.1.2 Modell	3
2 Zweck	2	4.1.3 Bestimmung der Parameter $\bar{d}$ und ρ_u	3
3 Begriffe und Formelzeichen	2	4.2 Erkennungsgrenze	3
3.1 Meßverfahren (bei Probenbehandlung)	2	4.3 Nachweisgrenze	3
3.2 Probe	2	4.4 Vertrauensbereich	4
3.3 Blindprobe	2	5 Anwendung dieser Norm	4
3.4 Nulleffekt (bei Probenbehandlung)	2	5.1 Vorgaben	4
3.5 Bruttoeffekt (bei Probenbehandlung)	2	5.2 Beurteilung eines Meßverfahrens	4
3.6 Nettoeffekt (bei Probenbehandlung)	2	5.3 Beurteilung von Meßergebnissen	4
3.7 Richtwert	2	5.4 Dokumentation	4
3.8 Größen und Formelzeichen	2	6 Tabellen	4
4 Kennwerte und Vertrauensbereich	3	Zitierte Normen und Unterlagen	8
4.1 Grundlagen	3	Weitere Normen und andere Unterlagen	8
4.1.1 Allgemeines	3		

1 Anwendungsbereich

Diese Norm gilt in dem Teilbereich der Kernstrahlungsmeßtechnik, in dem die Proben vor der Messung einer Behandlung (Aliquotierung, Aufschluß, Anreicherung, Abtrennung) unterzogen worden sind. Sie berücksichtigt neben dem statistischen Charakter des radioaktiven Zerfalls und der Impulzzählung auch die zufälligen Abweichungen, die sich bei der Probenbehandlung (z. B. bei Trenn- und Anreicherungsverfahren, bei Wägung usw.), bei der Messung von Serien gleichartiger Proben (oder Probanden) sowie aufgrund von nichtsystematischen Instabilitäten der Meßanordnung (z. B. der Zählausbeute) ergeben.

Es werden sowohl Fälle behandelt, bei denen aufgrund von Vorversuchen Informationen über die Einflüsse des Probenbehandlungs-Verfahrens vorliegen, als auch solche, bei denen eine Beurteilung von Meßergebnissen an Blindproben und Meßproben ohne derartige Kenntnisse erfolgen muß.

Bei derartigen Messungen sind im allgemeinen die statistischen Verteilungen der Meßwerte von Proben- und Blindprobenmessungen Mischungen von Poissonverteilungen, wie z. B. Negativ-Binomialverteilungen [1].

In dieser Norm wird vorausgesetzt, daß die gezählten Impulse, die von Proben- und Blindproben herrühren, Negativ-Binomialverteilungen folgen. Wenn in speziellen Fällen die Einflüsse der Probenbehandlung und der

Geräteinstabilitäten klein sind gegenüber der statistischen Unsicherheit der Impulzzählung, sind die Meßwerte jedoch auch in guter Näherung poissonverteilt. In diesen Fällen darf auch DIN 25 482 Teil 1/04.89 zur Berechnung von Erkennungs- und Nachweisgrenzen sowie von Vertrauensbereichen angewendet werden, wenn zuvor mit hinreichend großem Stichprobenumfang ein Anpassungstest auf Poissonverteilung (z. B. der Dispersionstest) [2] für die Meßwerte der Proben- und Blindprobenmessung ergeben hat, daß die Annahme der Poissonverteilung nicht abgelehnt werden kann.

Es wird vorausgesetzt, daß alle Messungen voneinander unabhängig sind. Es wird außerdem vorausgesetzt, daß die Meßdauer klein ist gegenüber der Halbwertszeit der Radionuklide und daß apparative Totzeiten vernachlässigbar sind. Ferner wird vorausgesetzt, daß die Geräteeigenschaften sich nicht systematisch mit der Zeit ändern und die Umgebungsstrahlung während aller Messungen konstant ist.

Zählende Messungen ohne Berücksichtigung des Probenbeeinflussungseinflusses, analoge Impulsratenmessungen sowie spezielle Probleme, die bei spektrometrischen Messungen oder bei der kontinuierlichen Überwachung von Aktivitätsflüssen auftreten, werden in anderen Teilen dieser Norm behandelt.

ANMERKUNG: Ein Beiblatt mit Anwendungsbeispielen zu DIN 25 482 Teil 6 ist in Vorbereitung.

Fortsetzung Seite 2 bis 8

Normenausschuß Kerntechnik (NKe) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

2 Zweck

Zweck dieser Norm ist die Festlegung geeigneter Kennwerte, die eine Beurteilung der Nachweismöglichkeiten bei Kernstrahlungsmessungen erlauben. Hierfür werden auf der Basis vorgegebener Fehlerwahrscheinlichkeiten zwei Kennwerte festgelegt:

- die **Erkennungsgrenze**, die für jede Messung bei vorgegebener Fehlerwahrscheinlichkeit eine Entscheidung darüber zuläßt, ob unter den registrierten Impulsen ein Beitrag der Proben gegenüber den Blindproben enthalten ist,
- die **Nachweisgrenze**, die angibt, welcher kleinste Probenbeitrag mit einem Meßverfahren bei vorgegebenen Fehlerwahrscheinlichkeiten noch nachgewiesen werden kann, und damit eine Entscheidung zuläßt, ob ein Meßverfahren bestimmten Anforderungen im Sinne dieser Norm genügt und damit für den gegebenen Meßzweck geeignet ist.

3 Begriffe und Formelzeichen

Die in dieser Norm verwendeten Begriffe der Stochastik sind in DIN 13 303 Teil 1 und Teil 2 und in DIN 55 350 Teil 21 bis Teil 24 sowie Teil 34 erklärt. Der Begriff Nachweisgrenze ist ein Spezialfall des Begriffs Erfassungsvermögen nach DIN 55 350 Teil 34.

3.1 Meßverfahren (bei Probenbehandlung)

Ein Meßverfahren besteht aus der Kombination von Vorbehandlungen von Proben zur Messung und der Anwendung einer Meßeinrichtung für Zählmessungen.

3.2 Probe

Eine Probe ist eine Teilmenge einer Substanz, deren Gehalt an radioaktiven Stoffen durch zählende Kernstrahlungsmessungen nach Probenbehandlung bestimmt werden soll.

3.3 Blindprobe

Eine Blindprobe ist eine Teilmenge einer Vergleichssubstanz, die denselben Probenbehandlungsverfahren wie die Probe unterworfen wird und ihr bis auf die zu messende Radioaktivität in allen wesentlichen Eigenschaften entspricht.

3.4 Nulleffekt (bei Probenbehandlung)

Der Nulleffekt ist der Meßeffect der Blindprobenmessungen, der durch die Umgebungsstrahlung und die eventuelle Strahlung der Blindproben bewirkt wird.

3.5 Bruttoeffekt (bei Probenbehandlung)

Der Bruttoeffekt ist der Meßeffect, der durch den Nulleffekt und einen eventuellen Probenbeitrag bewirkt wird.

3.6 Nettoeffekt (bei Probenbehandlung)

Der Nettoeffekt ist die Differenz zwischen Bruttoeffekt und Nulleffekt.

3.7 Richtwert

Der Richtwert ist derjenige Wert eines quantitativen Merkmals, dessen Einhaltung durch die Istwerte empfohlen wird, ohne daß Grenzwerte gegeben sind (aus: DIN 55 350 Teil 12/03.89).

ANMERKUNG: Richtwerte in dieser Norm sind Anforderungen an Meßverfahren aus wissenschaftlichen, gesetzlichen oder sonstigen Gründen, die z. B. als Aktivität, Aktivitätskonzentration, Dosisleistung usw. angegeben werden.

3.8 Größen und Formelzeichen

n_0	Anzahl der Blindproben
n_b	Anzahl der Proben
n_m	Anzahl der radioaktiv markierten Blindproben
t_0	Dauer einer Blindprobenmessung
t_b	Dauer einer Probenmessung
t_m	Dauer der Messung einer radioaktiv markierten Blindprobe
$N_{0,i}$	Anzahl der Impulse, die bei der Messung der i-ten Blindprobe gezählt werden
$N_{b,i}$	Anzahl der Impulse, die bei der Messung der i-ten Probe gezählt werden
$N_{m,i}$	Anzahl der Impulse, die bei der Messung der i-ten radioaktiv markierten Blindprobe gezählt werden
$R_{0,i}$	Nulleffektzählrate bei der Messung der i-ten Blindprobe, Quotient aus den gezählten Impulsen $N_{0,i}$ und der Meßdauer t_0 : $R_{0,i} = N_{0,i}/t_0$
$R_{b,i}$	Bruttoeffektzählrate bei der Messung der i-ten Probe, Quotient aus den gezählten Impulsen $N_{b,i}$ und der Meßdauer t_b : $R_{b,i} = N_{b,i}/t_b$
$R_{m,i}$	Zählrate bei der Messung der i-ten radioaktiv markierten Blindprobe, Quotient aus den gezählten Impulsen $N_{m,i}$ und der Meßdauer t_m : $R_{m,i} = N_{m,i}/t_m$
$\bar{R}_0$	arithmetischer Mittelwert der $R_{0,i}$
$\bar{R}_b$	arithmetischer Mittelwert der $R_{b,i}$
$\bar{R}_m$	arithmetischer Mittelwert der $R_{m,i}$
$\bar{R}_n$	mittlere Nettozählrate, Differenz aus den mittleren Brutto- und Nulleffektzählraten: $\bar{R}_n = \bar{R}_b - \bar{R}_0$
R_n^*	Erkennungsgrenze für die mittlere Nettozählrate $\bar{R}_n$
s_0^2	empirische Varianz der $R_{0,i}$
s_b^2	empirische Varianz der $R_{b,i}$
Q_0	Erwartungswert der $R_{0,i}$
Q_b	Erwartungswert der $R_{b,i}$
Q_n	Erwartungswert von $\bar{R}_n$
Q_n^*	Nachweisgrenze für den Erwartungswert der mittleren Nettozählrate $\bar{R}_n$
Q_u	Erwartungswert der Zählrate der Umgebungsstrahlung
σ_0^2	Varianz der $R_{0,i}$
σ_b^2	Varianz der $R_{b,i}$
α	Wahrscheinlichkeit für den Fehler 1. Art des statistischen Tests zur Entscheidung zwischen der Hypothese $Q_b = Q_0$ und der Alternativhypothese $Q_b > Q_0$
β	Wahrscheinlichkeit für den Fehler 2. Art des statistischen Tests zur Entscheidung zwischen der Hypothese $Q_b = Q_0$ und der Alternativhypothese $Q_b > Q_0$, wenn $Q_n = Q_n^*$ ist
$1 - \gamma$	Vertrauensniveau des Vertrauensbereiches für Q_n
δ	Beitrag des Probenbehandlungsverfahrens zum Variationskoeffizienten der Zählraten, die von Proben oder von Blindproben herühren (siehe Abschnitt 4.1.2)
$k_{1-\alpha}, k_{1-\beta}, k_{1-\gamma/2}$	Quantile der standardisierten Normalverteilung (siehe Tabelle 3)
$t_{1-\alpha, f}, t_{1-\gamma/2, f}$	Quantile der t-Verteilung für f Freiheitsgrade (siehe Tabelle 4)

4 Kennwerte und Vertrauensbereich

4.1 Grundlagen

4.1.1 Allgemeines

Die Festlegung der Kennwerte Erkennungsgrenze und Nachweisgrenze sowie des Vertrauensbereiches basiert auf den Varianzen der Meßwerte. Diese setzen sich zusammen aus Beiträgen der Zählstatistik, des Probenbehandlungsverfahrens und der Geräteinstabilität. Der Varianzbeitrag der Zählstatistik läßt sich aufgrund der Poissonverteilung unmittelbar angeben. Der Parameter ϑ , der den Einfluß des Probenbehandlungsverfahrens beschreibt, kann durch Vorversuche bestimmt oder aufgrund von Erfahrungen als bekannt angesehen werden. Es wird davon ausgegangen, daß ϑ für ein Behandlungsverfahren typisch und konstant und damit für Proben- und Blindprobenbehandlung gleich ist. Der Beitrag von Geräteinstabilitäten zur Varianz darf erfahrungsgemäß meistens gegenüber anderen Beiträgen vernachlässigt werden.

Für den Fall, daß Vorversuche nicht möglich sind und Erfahrungswerte für ϑ fehlen oder Geräteinstabilitäten nicht vernachlässigt werden dürfen, werden ebenfalls Kennwerte und Vertrauensbereich mit verminderter Zuverlässigkeit mit Hilfe der empirischen Varianzen der Meßwerte angegeben (siehe Abschnitt 5).

4.1.2 Modell

Für den Fall, daß Geräteinstabilitäten vernachlässigt werden dürfen, gilt das folgende Modell:

Die Anzahl der Impulse, die an einer Blindprobe oder an einer zu untersuchenden Probe gezählt werden, setzt sich zusammen aus einem Beitrag der Umgebungsstrahlung und einem Beitrag der Blindprobe bzw. der Probe.

Es wird angenommen, daß dabei die Anzahl der Impulse aus der Umgebungsstrahlung **poissonverteilt** ist mit den Erwartungswerten und zugleich Varianzen $Q_u \cdot t_0$ für die Blindprobenmessungen und $Q_u \cdot t_b$ für die Probenmessungen.

Dagegen wird angenommen, daß die Anzahl der nur aus der Blindprobe oder der zu untersuchenden Probe herührenden Impulse **negativ-binomial** verteilt ist, und zwar mit den Erwartungswerten

$$Q_0 \cdot t_0 - Q_u \cdot t_0 \text{ bzw. } Q_b \cdot t_b - Q_u \cdot t_b$$

und den Varianzen

$$(Q_0 \cdot t_0 - Q_u \cdot t_0) + \vartheta^2 (Q_0 \cdot t_0 - Q_u \cdot t_0)^2$$

bzw.

$$(Q_b \cdot t_b - Q_u \cdot t_b) + \vartheta^2 (Q_b \cdot t_b - Q_u \cdot t_b)^2.$$

Damit ergeben sich die Erwartungswerte der an einer Blindprobe oder einer Probe insgesamt gezählten Impulse zu $Q_0 \cdot t_0$ bzw. $Q_b \cdot t_b$. Die zugehörigen Varianzen lauten

$$Q_0 \cdot t_0 + \vartheta^2 (Q_0 \cdot t_0 - Q_u \cdot t_0)^2$$

bzw.

$$Q_b \cdot t_b + \vartheta^2 (Q_b \cdot t_b - Q_u \cdot t_b)^2.$$

Dabei sind Q_0 und Q_b unbekannte Parameter, für die Schätzwerte aus Messungen zu ermitteln sind.

4.1.3 Bestimmung der Parameter ϑ und Q_u

Der Parameter $\vartheta \geq 0$, wird als bekannt angenommen, wenn er aus Vorversuchen bestimmt wurde. Dazu ist eine Meßreihe mit $n_m \geq 20$ radioaktiv markierten Blindproben zu erstellen. Die Markierung ist so zu wählen, daß die zählstatistische Meßunsicherheit bei der Meßdauer t_m klein ist gegenüber der zu erwartenden relativen Streuung des Probenbehandlungsverfahrens.

ϑ ist zu berechnen mittels

$$\vartheta^2 = \frac{\frac{1}{n_m - 5/8} \cdot \sum_{i=1}^{n_m} (R_{m,i} - \bar{R}_m)^2 - \frac{\bar{R}_m}{t_m}}{(\bar{R}_m - Q_u)^2} \quad (1)$$

ANMERKUNG 1: Wird dabei $\vartheta^2 < 0$, so ist entweder n_m , die Anzahl der Messungen, zu erhöhen oder $\vartheta = 0$ zu setzen.

Der Erwartungswert der Umgebungsstrahlung Q_u soll durch Vorversuche möglichst genau bestimmt werden (Langzeitmessung mit mindestens 20 t_0 oder Mittelung von Einzelmessungen mit entsprechender Gesamtmeßdauer).

ANMERKUNG 2: Vorversuche zur Bestimmung von ϑ und Q_u sind erneut erforderlich, wenn Qualitätskontrollen Hinweise auf eingetretene Veränderungen des Probenbehandlungsverfahrens bzw. der Meßeinrichtung ergeben.

4.2 Erkennungsgrenze

Als **Erkennungsgrenze** wird derjenige Wert R_n^* bezeichnet, bei dessen Überschreitung durch eine gemessene mittlere Nettozählrate $\bar{R}_n$ gefolgert wird, daß ein Probenbeitrag vorliegt.

Andernfalls wird angenommen, daß kein Probenbeitrag vorliegt.

Wenn in Wirklichkeit nur Nulleffekt vorliegt, kommt man bei Einhaltung dieser Entscheidungsregel mit der Wahrscheinlichkeit α zu der dann falschen Entscheidung, es liege ein Probenbeitrag vor (Fehler 1. Art).

ANMERKUNG: Die Erkennungsgrenze ist der kritische Wert eines statistischen Tests zur Entscheidung zwischen der Hypothese $Q_b = Q_0$ und der Alternativhypothese $Q_b > Q_0$. Die Erkennungsgrenze ist derjenige Wert R_n^* , bei dessen Überschreitung durch den ermittelten Wert $\bar{R}_n$ die Hypothese verworfen wird. Die statistischen Tests sind so angelegt, daß die Wahrscheinlichkeit, fälschlicherweise die Hypothese zu verwerfen (die Wahrscheinlichkeit für den Fehler 1. Art), gleich einem vor Beginn der Messungen festzulegenden Wert α ist.

4.3 Nachweisgrenze

Als **Nachweisgrenze** wird der kleinste Erwartungswert der Nettozählrate Q_n^* bezeichnet, für den bei Anwendung der Entscheidungsregel nach Abschnitt 4.2 die Wahrscheinlichkeit dafür, daß fälschlicherweise kein Probenbeitrag, sondern nur Nulleffekt angenommen wird, höchstens β beträgt (Fehler 2. Art).

Zur Prüfung, ob ein Meßverfahren für den Meßzweck geeignet ist, wird die Nachweisgrenze mit einem vorgegebenen Richtwert (siehe auch Abschnitt 3.7) verglichen.

ANMERKUNG 1: Der Unterschied in der Anwendung der Kennwerte Erkennungsgrenze und Nachweisgrenze besteht darin, daß gemessene Werte mit der Erkennungsgrenze zu vergleichen sind, die Nachweisgrenze jedoch mit dem Richtwert.

ANMERKUNG 2: Die Nachweisgrenze Q_n^* ist die zu dem betreffenden statistischen Test zur Entscheidung zwischen der Hypothese $Q_b = Q_0$ und der Alternativhypothese $Q_b > Q_0$ gehörige kleinste Differenz $Q_n = Q_b - Q_0$ mit folgender Eigenschaft:

Ist in Wirklichkeit $Q_n \geq Q_n^*$, so ist die Wahrscheinlichkeit, fälschlicherweise die Hypothese $Q_b = Q_0$ nicht zu verwerfen (Wahrscheinlichkeit für den Fehler 2. Art), höchstens gleich einem vor Beginn der Messung festzulegenden Wert β .