Vereinfachte Berechnung der Radioaktivität
und ihrer Streuung im Wasser
für ein festgelegtes Arbeitsschema

Von
M. M. BEZZEGH-GALÁNTAI
und
H. L. LE ROY

Vereinfachte Berechnung der Radioaktivität und ihrer Streuung im Wasser für ein festgelegtes Arbeitsschema

*Herrn Prof. Dr. O. Jaag
zu seinem 60. Geburtstag in Verehrung gewidmet*

Von M. M. BEZZEGH-GALÁNTAI

Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz an der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich, und

H. L. LE ROY

Laboratorium für Biometrik und Populationsgenetik am
Institut für Tierzucht der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

Manuskript eingegangen am 14. Juni 1961

Einleitung

In der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz, Zürich, werden laufend Wasserproben aus dem gesamten Gebiet der Schweiz untersucht und auf ihren Gehalt an β -Aktivität überprüft. Dabei hat sich die Berechnung der Radioaktivität und der dazugehörenden Streuung der untersuchten Proben als sehr zeitraubend erwiesen. Deshalb suchten wir nach einer neuen Methode, welche die zur Berechnung dieser Aktivitäten und Streuungen benötigte Zeit reduziert; sie wird im zweiten, dritten und vierten Teil der vorliegenden Arbeit beschrieben. Durch die Anwendung dieser vereinfachten Methode konnte die Zeit für die Berechnung der Radioaktivität und der dazugehörenden Streuung einer Probe auf ein Fünftel verkürzt werden, was angesichts der Tatsache, dass es sich bei den Untersuchungen um Serienarbeiten handelt, von grosser Bedeutung ist.

Wir möchten hier Herrn Prof. Dr. O. JAAG, Direktor der EAWAG, und Herrn Dr. E. MÄRKI, Leiter der chemischen Abteilung dieser Anstalt, für die Unterstützung, die sie unserer Arbeit immer gewährt haben, herzlich danken.

Allgemeines

Der Grad der radioaktiven Verseuchung der natürlichen Gewässer ist meistens so gering, dass die Bestimmung ihrer Radioaktivität durch unmittelbare Messungen nicht ausgeführt werden kann. Deshalb müssen vorerst die in der Probe enthaltenen radioaktiven Substanzen mittels Ionenaustauscher oder durch Eindampfen angereichert werden. Diese Methode wird heute als die einzig brauchbare und zuverlässige Lösung für diskontinuierliche Messung radioaktiver Substanzen im Wasser angesehen. Da die Anreicherung der verschiedenen Isotope durch Ionenaustauscher heute noch oft Schwierigkeiten bereitet, wird meistens die Eindampfmethode angewandt:

Ein bestimmtes Volumen (1–2 Liter) des zu untersuchenden Wassers wird unter Zugabe von 3 ml 20% iger Schwefelsäure (oder 2 ml 1-normales Natriumcarbonat, wenn man auch das eventuell vorhandene Radiojod erfassen will) eingedampft, hernach die freie Schwefelsäure abgeraucht und schliesslich bei 600° C ausgeglüht. 250 mg des so gewonnenen Rückstandes werden dann in eine Metall-Zählschale mit 28 mm Durchmesser und 8 mm Tiefe gebracht und ihre Aktivität gemessen.

Messapparat

Die Messungen wurden mit einem dekadischen Impulsuntersetzer (ELB 2 der Fa. LANDIS & GYR, Zug) und einem Stirnfenster-Halogenzählrohr (mit Glimmerfenster, etwa 1,2 mg/cm² Flächengewicht), abgeschirmt durch einen Mantel aus 1 cm Eisen und 4 cm Blei, durchgeführt. Dabei beträgt die Background-Radiation, oft auch als «Nulleffekt» eines Präparates bezeichnet, 15–16 Impulse pro Minute, wobei innerhalb eines Tages Differenzen von etwa 1 bis 2 Impulsen pro Minute auftreten.

Eichung und Bezugspräparat

Da die Radioaktivität des Rückstandes unserer Wasserproben nach Art und Menge aus verschiedenen Isotopen besteht, musste man deshalb in der Praxis für die Eichung ein Bezugspräparat als Vergleichssubstanz verwenden. Für alle Bestimmungen verwendeten wir natürliches Kaliumchlorid¹⁾ als Vergleichssubstanz:

¹⁾ Für die Messungen der β -Strahlungen wird unter andern auch Thallium²⁰⁴ empfohlen.

1)	% Nat. Abund	Atomic Mass	Half life	Mode of Decay Radiation-Energies MeV
$^{19}\text{K}^{40}$	0,0119	39,9773	$1,4 \cdot 10^9 \text{ y}$	β^- 1,4 β^+ — γ 1,5 K —

1) Handbook of Chemistry and Physics (Forty-First Edition).

Wegen der Selbstabsorption wird sowohl beim Bezugspräparat wie auch bei den Proben nur die Aktivität von 250 mg Trockensubstanz, bzw. Glührückstand gemessen.

Die Radioaktivität der Proben wird in Microcurie angegeben.

1. Herkömmliche Berechnung

Die absolute Aktivität von 250 mg Kaliumchlorid (Bezugspräparat) wurde aus folgenden Daten errechnet:

Gehalt des natürlichen Kaliums an K^{40}	0,0119%
Halbwertszeit von K^{40}	$1,3 \cdot 10^9 \text{ y}^2)$
Formelgewicht des natürlichen KCl	74,55
Loschmidtsche Zahl	$6,02 \cdot 10^{23}$

Die Zahl der Zerfälle pro Minute in 250 mg natürlichem KCl ist

$$\frac{dN''}{dt} = \lambda N'' = \frac{\ln 2}{t/2} N'', \quad (1)$$

wenn N'' die Zahl der Atome K^{40} in 250 mg natürlichem Kaliumchlorid bedeutet und $t/2$ in Minuten angegeben werden.

Die absolute Aktivität des Bezugspräparates (A_K), in μc angegeben, lässt sich dann wie folgt berechnen:

$$\frac{\lambda N''}{60 \cdot 3,7 \cdot 10^4} = \frac{0,693 \cdot 0,25 \cdot 1,19 \cdot 10^{-4} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{1,3 \cdot 10^9 \cdot 365,25 \cdot 1440 \cdot 74,55 \cdot 60 \cdot 3,7 \cdot 10^4} =$$

$$A_K = 1,097 \cdot 10^{-4} \mu\text{c}. \quad (2)$$

Die Radioaktivität der Probe (im weitem als Präparat bezeichnet) wird aus dem Produkt des Quotienten der Impulsfrequenz des Präparates und der Impulsfrequenz des Kaliumchlorids mit der Aktivität des Kaliumchlorids berechnet:

$$A_p = A_K \cdot \frac{N_p}{N_K}. \quad (3)$$

²⁾ Neuestens rechnet man mit $1,4 \cdot 10^9 \text{ y}$.

In der Gleichung (3) bedeuten

A_p = Aktivität des Präparates,

A_K = Aktivität des Kaliumchlorids,

N_p = Impulsfrequenz des Präparates,

N_K = Impulsfrequenz des Kaliumchlorids.

Setzt man in Gleichung (3) die nach Gleichung (2) berechnete Aktivität des Bezugspräparates ein, so erhält man

$$A_p = 1,097 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{N_p}{N_K} \mu\text{C}. \quad (4)$$

Bei Berücksichtigung der Streuung s wird die Aktivität des Präparates wie folgt berechnet (in μC):

$$A_p = (1,097 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{N_p}{N_K}) \pm 1,96 \cdot s, \quad (5)$$

wobei

$$s = 1,097 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{N_p}{N_K} \cdot \sqrt{\frac{s_p^2}{N_p^2} + \frac{s_K^2}{N_K^2}}. \quad (6)$$

In Gleichung (6) bedeuten:

$\sqrt{\frac{s_p^2}{N_p^2}} = \sqrt{\frac{n}{t_p^2}}$ Standardabweichungen für die Messungen des Präparates,

$\sqrt{\frac{s_K^2}{N_K^2}} = \sqrt{\frac{n}{t_K^2}}$ Standardabweichungen für die Messungen des Bezugspräparates Kaliumchlorid,

wobei

n = vorgewählte Impulszahl,

t_p = Zeitspanne für die Messungen am Präparat,

t_K = Zeitspanne für die Messungen am Kaliumchlorid.

Der Faktor 1,96 entspricht der Irrtumswahrscheinlichkeit von 0,05 (5%).

Das Vertrauensintervall,

$$\left(1,097 \cdot 10^{-4} \frac{N_p}{N_K}\right) \cdot \left(1 \pm 1,96 \cdot \sqrt{\frac{s_p^2}{N_p^2} + \frac{s_K^2}{N_K^2}}\right), \quad (7)$$

gibt an, dass der wahre A_p -Wert mit der Wahrscheinlichkeit 0,95 im Intervall liegt, welches durch die untere und obere Vertrauensgrenze festgelegt wird.

Zur Berechnung der Nettoaktivität des Präparates (A'_p) ist die Kenntnis der Nettoimpulsfrequenz des Präparates und der Nettoimpulsfrequenz des Bezugspräparates (im weiteren als N'_p bzw. N'_K bezeichnet) erforderlich.

Um die Nettoimpulsfrequenzen zu erhalten, muss von den Bruttoimpulsfrequenzen (im weiteren als N_p^B , bzw. N_K^B bezeichnet), in welchen auch die Impulsfrequenz der Background-Radiation (N_0) enthalten ist, letztere (N_0) abgezogen werden.

Wegen des statistischen Zerfallsprozesses wird jedes Präparat zweimal gezählt; wir wählen dabei folgendes Arbeitsschema:

$$N_{p01} - N_{p1}^B - N_{p02} - N_{p2}^B - N_{p03} \text{ für das Präparat}$$

und

$$N_{K01} - N_{K1}^B - N_{K02} - N_{K2}^B - N_{K03} \text{ für das Kaliumchlorid.}$$

Die Bruttoimpulsfrequenz N_p^B , bzw. N_K^B , und die Background-Radiation N_{p0} , bzw. N_{K0} , sowie die dazugehörigen Streuungen müssen daher als Mittelwert von N_{p1}^B und N_{p2}^B , bzw. N_{p01} , N_{p02} und N_{p03} , sowie von

$$N_{K1}^B \text{ und } N_{K2}^B, \text{ bzw. } N_{K01}, N_{K02}, N_{K03}, \text{ berechnet werden.}$$

Zur Ermittlung der Aktivität des Präparates gilt dann die folgende Formel ($P=0,05$):

$$A'_p = 1,097 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{N_{p1}^B + N_{p2}^B - \left(\frac{1}{2}N_{p01} + N_{p02} + \frac{1}{2}N_{p03}\right)}{N_{K1}^B + N_{K2}^B - \left(\frac{1}{2}N_{K01} + N_{K02} + \frac{1}{2}N_{K03}\right)} \cdot \left\{ 1 \pm 1,96 \times \right. \quad (8)$$

$$\left. \times \sqrt{\frac{s_{p1}^2 + s_{p2}^2 + \frac{1}{4}s_{p01}^2 + s_{p02}^2 + \frac{1}{4}s_{p03}^2}{\left[N_{p1}^B + N_{p2}^B - \left(\frac{1}{2}N_{p01} + N_{p02} + \frac{1}{2}N_{p03}\right)\right]^2} + \frac{s_{K1}^2 + s_{K2}^2 + \frac{1}{4}s_{K01}^2 + s_{K02}^2 + \frac{1}{4}s_{K03}^2}{\left[N_{K1}^B + N_{K2}^B - \left(\frac{1}{2}N_{K01} + N_{K02} + \frac{1}{2}N_{K03}\right)\right]^2}} \right\} \mu\text{C.}$$

2. Vereinfachte Berechnung

Wie aus Formel (8) ersichtlich ist, wird die Berechnung der Aktivität und ihrer Streuung langwierig und kompliziert, sobald für die einzelnen Werte (Impulsfrequenzen) mehr als nur eine Messung vorliegt.

Nachstehend zeigen wir eine neue Methode³⁾, mit welcher die Ergebnisse einfacher errechnet werden können:

Die Impulszahl (vorgewählt) betrage $n = 800$ (=konstant), t entspreche der Zeitspanne, in welcher das Präparat die vorgewählten Impulse abgibt. Demnach entspricht die Impulsfrequenz N dem Quotient von n/t , wenn t in Minuten angegeben wird. Für verschiedene Werte von t kann also eine Tabelle für die Impulsfrequenzen N erstellt werden (siehe Tabelle I).

³⁾ Gute Approximation für $\frac{n-1}{n} \sim 1$.

Misst man nun die Zeit t – für das Kaliumchlorid mit t_K , für das Präparat mit t_p und für den «Nulleffekt» (leere Schale) mit t_{p0} , bzw. t_{K0} , bezeichnet – bei einer vorgewählten Impulszahl, in unserem Falle 800 Impulse, so kann die zugehörige Impulsfrequenz N – für das Kaliumchlorid mit N_K^B , für das Präparat mit N_p^B und für den «Nulleffekt» mit N_{p0} , bzw. N_{K0} , bezeichnet – aus der Tabelle I direkt abgelesen werden.

Sind die Impulsfrequenzen des Präparates N_p^B , des Kaliumchlorids (Bezugspräparat) N_K^B und die dazugehörigen «Nulleffekte» N_{p0} , bzw. N_{K0}

Tabelle I

Impulsfrequenzen N für verschiedene Werte von t ; N in Impulsen pro Minute, t in Minuten angegeben.

t	$N = n/t$	t	$N = n/t$
1	800,00	32	25,00
2	400,00	33	24,25
3	266,90	34	23,25
4	200,00	35	22,85
5	160,00	36	22,20
6	134,00	37	21,60
7	114,30	38	21,01
8	100,00	39	20,50
9	88,90	40	20,00
10	80,00	41	19,50
11	72,70	42	19,05
12	66,70	43	18,60
13	61,50	44	18,19
14	57,10	45	17,77
15	53,20	46	17,40
16	50,00	47	17,00
17	47,00	48	16,66
18	44,45	49	16,32
19	42,00	50	16,00
20	40,00	51	15,69
21	38,10	52	15,40
22	36,40	53	15,10
23	34,80	54	14,80
24	33,35	55	14,54
25	32,00	56	14,29
26	30,75	57	14,03
27	29,65	58	13,80
28	28,60	59	13,56
29	27,60	60	13,34
30	26,70	61	13,12
31	25,80	62	12,90

einmal bekannt, so kann die Berechnung der Aktivität nach der Formel (3) erfolgen. Für die Bruttoaktivität A_p^B des Präparates gilt dann

$$A_p^B = A_K \cdot \frac{N_p^B}{N_K^B} \mu c \quad (9)$$

und für seine Nettoaktivität A'_p :

$$A'_p = A_K \cdot \frac{N_p^B - N_{p0}}{N_K^B - N_{K0}} = \frac{A_K}{N_K^B - N_{K0}} \cdot (N_p^B - N_{p0}). \quad (10)$$

Wird die Impulsfrequenz des Kaliumchlorids N_K^B und jene seines «Nulleffektes» N_{K0} oft genug gemessen, so lässt sich aus den Messungsergebnissen ein Mittelwert $\bar{N}_K^B$, bzw. $\bar{N}_{K0}$, gewinnen, der als konstant angesehen werden kann. Demzufolge wird auch der aus den obigen Mittelwerten $\bar{N}_K^B$, bzw. $\bar{N}_{K0}$, berechnete Mittelwert der Nettoimpulsfrequenz des Kaliumchlorids $\bar{N}'_K$ konstant sein⁴⁾:

$$\bar{N}_K^B - \bar{N}_{p0} = \bar{N}'_K = \text{konstant.} \quad (11)$$

Setzt man nun Formel (11) in die Gleichung (10) ein, so erhält man

$$A'_p = \frac{A_K}{\bar{N}'_K} \cdot (N_p^B - N_{p0}), \quad (12)$$

wo der Quotient $A_K/\bar{N}'_K$ ebenfalls eine Konstante (C) ist.

Daraus ergibt sich, dass die Nettoaktivität des Präparates in diesem Falle wie folgt angegeben werden kann:

$$A'_p = C \cdot N'_p, \quad (13)$$

wobei

$$N'_p = N_p^B - N_{p0}$$

der Nettoimpulsfrequenz des Präparates entspricht und die Konstante C den numerischen Wert von

$$C = \frac{A_K}{\bar{N}'_K} = \frac{1,097 \cdot 10^{-4}}{29,5} = 3,72 \cdot 10^{-6} \quad (14)$$

annimmt.

⁴⁾ Mit unserem Apparat wurde als Mittelwert von 50 Messungen die Nettoimpulsfrequenz $\bar{N}'_K$ des 250 mg natürlichen Kaliumchlorids mit 29,5 Impulsen/min bestimmt.

Die Tabelle I kann somit durch die Angabe der mit Hilfe der obengenannten Konstante C errechneten Aktivitäten A zur Tabelle II ergänzt werden.

Aus den in der Tabelle II errechneten Werten wurde eine Kurve erstellt. Auf der Abszisse ist die Zeit t , auf der Ordinate die Aktivität A aufgetragen. Die Kurve wurde durch Interpolation ergänzt (Abb. 1).

Da jedoch die Neigung der Kurve bei Werten die $t = 720$ s (12 Minuten) übersteigen sehr gering ist und somit ein genaues Ablesen der Aktivitätswerte verunmöglicht, wurde dieser Kurventeil entsprechend vergrößert (Abb. 2).

Tabelle II

Aktivitäten für verschiedene Werte von t (in $10^{-5} \mu\text{c}$ angegeben) als Produkt der Impulsfrequenzen N und der Konstante C , bezogen auf die Nettoaktivität von 250 mg natürlichem Kaliumchlorid

t	$N = n/t$	A	t	$N = n/t$	A
1	800,00	298,00	32	25,00	9,31
2	400,00	148,90	33	24,25	9,02
3	266,90	99,20	34	23,25	8,75
4	200,00	74,40	35	22,85	8,50
5	160,00	59,60	36	22,20	8,27
6	134,00	49,90	37	21,60	8,04
7	114,30	42,51	38	21,01	7,83
8	100,00	37,20	39	20,50	7,63
9	88,90	33,10	40	20,00	7,44
10	80,00	29,72	41	19,50	7,26
11	72,70	27,05	42	19,05	7,08
12	66,70	24,80	43	18,60	6,92
13	61,50	22,90	44	18,19	6,76
14	57,10	21,25	45	17,77	6,62
15	53,20	19,86	46	17,40	6,47
16	50,00	18,60	47	17,00	6,32
17	47,00	17,50	48	16,66	6,20
18	44,45	16,51	49	16,32	6,08
19	42,00	15,64	50	16,00	5,96
20	40,00	14,87	51	15,69	5,84
21	38,10	14,17	52	15,40	5,72
22	36,40	13,51	53	15,10	5,62
23	34,80	12,95	54	14,80	5,51
24	33,35	12,41	55	14,54	5,41
25	32,00	11,91	56	14,29	5,31
26	30,75	11,43	57	14,03	5,22
27	29,65	11,03	58	13,80	5,13
28	28,60	10,62	59	13,56	5,04
29	27,60	10,26	60	13,34	4,96
30	26,70	9,92	61	13,12	4,88
31	25,80	9,60	62	12,90	4,80

Abbildung 1

3. Handhabung der Kurve

Wie aus den Abb. 1 und 2 ersichtlich, gehört zu jedem Zeitwert t eine Aktivität A .

Misst man zum Beispiel für ein Präparat die Zeit t_p , so kann seine Bruttoaktivität A_p^B direkt von der Kurve abgelesen werden. Will man nun die Nettoaktivität des Präparates A'_p erhalten, so wird zuerst die Zeit t_0 (leere Schale) für den «Nulleffekt» gemessen und die zur Zeit t_0 gehörende, von der Kurve ebenfalls abgelesene Aktivität dieser Background-Radiation A_0 von der Bruttoaktivität A_p^B des Präparates abgezogen:

$$A'_p = A_p^B - A_0. \quad (15)$$

Wird die Zeit t_p des Präparates wegen des statistischen Zerfallsprozesses mehrmals gemessen, so ergeben sich bei r -maligen Messungen die Zeitspannen

$$t_{p1}, t_{p2}, t_{p3}, \dots, t_{pr},$$

woraus der Mittelwert $\bar{t}_p$,

$$\bar{t}_p = \frac{t_{p1} + t_{p2} + t_{p3} + \dots + t_{pr}}{r}, \quad (16)$$

folgt.

$A \cdot 10^{-5} \mu\text{c}$

Abbildung 2

Die durchschnittliche Bruttoimpulsfrequenz des Präparates lautet dann

$$\bar{N}_p^B = \frac{n}{t_p}. \quad (17)$$

Für die Bruttoaktivität der Probe gilt weiter:

$$A_p^B = C \cdot \bar{N}_p^B. \quad (18)$$

Nach den gleichen Folgerungen erhält man bei s -maligen Messungen des «Nulleffektes» die Aktivität der Background-Radiation

$$A_0 = C \cdot \bar{N}_0.$$

Auch zu den Mittelwerten $\bar{t}_p$, bzw. $\bar{t}_0$, gehört je eine Aktivität (A_i), die von der Kurve abgelesen werden kann wie bei einmaligen Messungen.

Will man nun die Nettoaktivität A'_p eines r -mal gemessenen Präparates bei s -maligen Messungen der Aktivität der Background-Radiation bestimmen, dann gilt

$$A'_p = A_{ip}^B - A_{i0}. \quad (19)$$

Numerisches Beispiel

Ein Präparat wurde zweimal gemessen ($r = 2$), sein «Nulleffekt» viermal ($s = 4$). Die gemessenen Zeiten waren

für das Präparat:

$$t_{p1} = 1191 \text{ s,}$$

$$t_{p2} = 1133 \text{ s,}$$

woraus die Mittelwerte

$$\bar{t}_p = 1162 \text{ s,}$$

für den «Nulleffekt»:

$$t_{01} = 3199 \text{ s,}$$

$$t_{02} = 2925 \text{ s,}$$

$$t_{03} = 2997 \text{ s,}$$

$$t_{04} = 3240 \text{ s,}$$

$$\bar{t}_0 = 3090 \text{ s}$$

errechnet wurden.

Anmerkung: s steht für die Anzahl Messungen des Nulleffektes
s steht für Sekunden.

Die von der Kurve abgelesenen Aktivitätswerte lauten

$$A_{ip}^B = 15,4 \cdot 10^{-5} \mu c, \quad A_{i0} = 5,7 \cdot 10^{-5} \mu c.$$

Die Nettoaktivität des Präparates beträgt demnach

$$A'_{ip} = 15,4 \cdot 10^{-5} \mu c - 5,7 \cdot 10^{-5} \mu c = 9,7 \cdot 10^{-5} \mu c \quad (19a)$$

Bemerkungen zur Handhabung der Kurve

Die in dieser Arbeit enthaltene Kurve kann nicht ohne weiteres für Messergebnisse beliebiger Apparate angewandt werden, da die gemittelte Nettoimpulsfrequenz des Bezugspräparates Kaliumchlorid ($\bar{N}_K$) je nach Apparat kleinere oder grössere Abweichungen aufweisen kann, wodurch auch der numerische Wert der Konstante (C) verändert wird. So muss für jeden Apparat eine neue Kurve erstellt oder, bei Benützung der hier abgebildeten Kurve, ein entsprechender, empirisch bestimmter Korrektionsfaktor einkalkuliert werden.

Da nach den neuesten wissenschaftlichen Erkenntnissen die Aktivität des Kaliumchlorids aus 89% Beta-Strahlung und 11% «Electroncapture» besteht, muss der in Gleichung (2) angegebene numerische Wert auf $1,00 \cdot 10^{-4} \mu\text{C}$ korrigiert werden. Daraus folgt, dass die in den Kurven und Tabellen der vorliegenden Arbeit angegebenen Aktivitätswerte mittels Division mit dem Faktor 1,1 verbessert werden müssen.

4. Die Vertrauensgrenzen zur Netto-, bzw. Bruttoaktivität

1. Die Verteilung der Impulsfrequenzen ($\frac{n-1}{n} \sim 1$)

Es wird die Gesamtzeit t für $n = 800$ registriert. Die Struktur der n -Impulse auf die Zeiteinheit (min) bezogen, ist in Abb. 3 dargestellt.

Abbildung 3

Die Impulse pro Minute.

N_i : Impulse/min (Ausnahme N^*), $i-1$ bis i : Sukzessive Zeitintervalle (je eine min).

N_i entspricht der Anzahl Impulse während der i -ten Minute (die N_i -Werte werden nicht einzeln, sondern als Gesamtsumme registriert),

N^* symbolisiert die Impulszahl, die zum Zeitintervall δ gehört ($\delta < 1$ min).

Somit gilt

$$\text{Durchschnittliche Impulszahl/min} = \bar{N} = \frac{\sum_{i=1}^{i=m} N_i + N^*}{m + \delta} = \frac{n}{t} \quad (20)$$

Die N_i -Werte bilden eine Poisson-Verteilung (PV) mit dem Parameter λ :

$$\varphi(N_i) = \frac{e^{-\lambda} \cdot \lambda^{N_i}}{N_i!}$$

Der Durchschnittswert μ_{N_i} und die Streuung (Varianz) $\sigma_{N_i}^2$ der PV sind identisch und entsprechen dem Parameter λ :

$$\lambda = \mu_{N_i} = \bar{N} = \frac{n}{t} \text{ und } \lambda = \sigma_{N_i}^2 = \bar{N} = \frac{n}{t}. \quad (21)$$

Analog der Beziehung

$\sigma_{\bar{x}} = \sigma_x / \sqrt{M}$, M = Anzahl Einzelwerte, die in $\bar{X}$ enthalten sind, gilt für $\sigma_{\bar{N}}$:

$$\sigma_{\bar{N}} = \frac{\sigma_{N_i}}{\sqrt{t}} = \frac{\sqrt{n}}{t}, \quad (22)$$

wobei t angibt, wie viele einzelne N_i -Werte in $\bar{N}$ enthalten sind (kann auch für nicht ganzzahlige t -Werte ohne Bedenken übernommen werden).

2. Das Arbeitsschema

$n = 800$ wird vorgegeben. Die Messfolge lautet:

- 1., 3., ..., letzte Messung: wiederholte Messung des «Nulleffektes»,
- 2., 4., ..., vorletzte Messung; wiederholte Messung am Präparat.

Abb. 4 illustriert das soeben dargestellte Arbeitsschema.

3. Der Messfehler und die Vertrauensgrenzen (VG)

3.1 Allgemeines

Die durchschnittliche Impulsfrequenz für den «Nulleffekt» beträgt:

$$\bar{N}_0 = \frac{sn}{t_{01} + t_{02} + \dots + t_{0s}} = \frac{sn}{s\bar{t}_0} = n/\bar{t}_0, \quad \bar{t}_0 = (t_{01} + t_{02} + \dots + t_{0s})/s. \quad (23)$$

Die durchschnittliche Impulsfrequenz für das Präparat folgt aus

$$\bar{N}_p = \frac{rn}{t_{p1} + t_{p2} + \dots + t_{pr}} = \frac{rn}{r\bar{t}_p} = n/\bar{t}_p, \quad \bar{t}_p = (t_{p1} + t_{p2} + \dots + t_{pr})/r. \quad (23a)$$

$\bar{N}_p$ wird als Bruttowert bezeichnet, da diese Zahl die Impulse des Präparates und der Umwelt erfasst. $\bar{N}_p = n/\bar{t}_p$ wird deshalb weiterhin als $\bar{N}_p^B$ bezeichnet.

Abbildung 4

s Messungen für den «Nulleffekt» und r Messungen am Präparat. Reihenfolgeder r+s Messungen;
 t_{oj} : j-te Messung des «Nulleffektes»; t_{pj} : j-te Messung am Präparat.

Die Streuungen zu den Durchschnittswerten $\bar{N}_0$ und $\bar{N}_p^B$ betragen

$$\sigma_{\bar{N}_0}^2 = V(\bar{N}_0) = (1/\bar{s}t_0) \cdot V(N_{0j}) = (1/\bar{s}t_0) \cdot (n/\bar{t}_0) = n/\bar{s}t_0^2, \quad (24)$$

$\bar{s}t_0$ entspricht der Anzahl N_i -Werte, die für die Berechnung von N_0 berücksichtigt wurden.

Analog gilt

$$\sigma_{\bar{N}_p^B}^2 = V(\bar{N}_p^B) = n/r\bar{t}_p^2. \quad (24a)$$

Wird die Differenz $\bar{N}_p^B - \bar{N}_0$ als $\bar{N}'_p$ (Nettoimpulsfrequenz) bezeichnet, so gilt

$$V(\bar{N}'_p) = V(\bar{N}_p^B) + V(\bar{N}_0) = n [1/r\bar{t}_p^2 + 1/\bar{s}t_0^2]. \quad (25)$$

Bei der praktischen Analyse wird jeweils die Aktivität des Präparates auf Grund eines Vergleichspräparates, zum Beispiel KCl (weiterhin einfach als K bezeichnet) festgelegt. Für die Substanz K gelten analoge Beziehungen. Unter (26) und (26a) sind die weiterhin wichtigen Formeln zusammengestellt.

Präparat:

$$\begin{aligned} \bar{N}_p^B &= n/\bar{t}_p, & \bar{N}'_p &= \bar{N}_p^B - \bar{N}_0 = n [1/\bar{t}_p - 1/\bar{t}_0] \\ V(\bar{N}_p^B) &= n/r\bar{t}_p^2, & V(\bar{N}'_p) &= n [1/r\bar{t}_p^2 + 1/\bar{s}t_0^2] \end{aligned}, \quad (26)$$

Vergleichssubstanz K :

$$\boxed{\begin{aligned}\bar{N}_K^B &= n/\bar{t}_K, & \bar{N}'_K &= \bar{N}_K^B - \bar{N}_0 = n [1/\bar{t}_K - 1/\bar{t}_{K0}] \\ \mathcal{V}(\bar{N}_K^B) &= n/R \bar{t}_K^2, & \mathcal{V}(\bar{N}'_K) &= n [1/R \bar{t}_K^2 + 1/S \bar{t}_{K0}^2]\end{aligned}}. \quad (26a)$$

$R, S, \bar{t}_K$ und $\bar{t}_{K0}$ entsprechen sinngemäss den Grössen $r, s, \bar{t}_p$ und $\bar{t}_0$.

3.2 Betrachtungen zur Nettoaktivität

Die Nettoaktivität des Präparates wird auf Grund der folgenden Proportionalität ermittelt:

$$A'_K : A'_p = \bar{N}'_K : \bar{N}'_p, \quad (27)$$

bzw.

$$\boxed{A'_p = A'_K \frac{\bar{N}'_p}{\bar{N}'_K}}. \quad (27)$$

Es müssen zwei Fälle unterschieden werden:

$$\text{Fall 1:} \quad \boxed{A'_K = \text{Konstante} = C_1}, \quad (28)$$

$$\text{Fall 2:} \quad \boxed{A'_K/\bar{N}'_K = \text{Konstante} = C_2}. \quad (29)$$

Die entsprechenden Variationen für A'_p lauten

$$\text{Fall 1:} \quad A'_p = C_1 \cdot \bar{N}'_p/\bar{N}'_K = C_1 (X/Y),$$

bzw.

$$\boxed{\mathcal{V}(A'_p) = C_1^2 \cdot \mathcal{V}(X/Y)}. \quad (28a)$$

$$\text{Fall 2:} \quad A'_p = C_2 \cdot \bar{N}'_p = C_2(X),$$

bzw.

$$\boxed{\mathcal{V}(A'_p) = C_2^2 \cdot \mathcal{V}(X)}. \quad (29a)$$

Es sei $Q = X/Y$. Für die Variation von Q gilt der Ausdruck:

$$\mathcal{V}(Q) = \left(\frac{\partial Q}{\partial X}\right)^2 \cdot \mathcal{V}(X) + \left(\frac{\partial Q}{\partial Y}\right)^2 \cdot \mathcal{V}(Y) + \left(\frac{\partial Q}{\partial X}\right)\left(\frac{\partial Q}{\partial Y}\right) \cdot \text{Cov}(XY),$$

bzw. für $r_{XY} = 0$

$$V(Q) = Q^2 [V(X)/X^2 + V(Y)/Y^2] \text{ bzw. } \sigma_Q = Q \sqrt{V(X)/X^2 + V(Y)/Y^2}. \quad (30)$$

Somit kann $\sqrt{V(A'_p)} = (\sigma_{A'_p})$ wie folgt geschrieben werden:

$$\sigma_{(A'_p)} = A'_K \frac{\bar{N}_p'}{\bar{N}_K'} \sqrt{V(\bar{N}_p')/(\bar{N}_p')^2 + V(\bar{N}_K')/(\bar{N}_K')^2} \quad (31)$$

bzw.

$$\sigma_{(A'_p)} = A'_p \sqrt{z'_p + z'_K}. \quad (31a)$$

Fall 1:

Die Vertrauensgrenzen (VG) zu A'_p für $P = 5\%$ (Irrtumswahrscheinlichkeit) folgen aus

$$VG_{5\%}: A'_p (1 \pm 1,96 \sqrt{z'_p + z'_K}). \quad (32)$$

Die Werte z'_p und z'_K werden im Abschnitt 4 weiterbesprochen.

Fall 2:

Analog den früheren Befunden kann gezeigt werden, dass hier die VG wie folgt festgelegt sind:

$$VG_{5\%}: A'_p (1 \pm 1,96 \sqrt{z'_p}), \quad (33)$$

z'_p : siehe Abschnitt 4.

3.3 Betrachtungen zur Bruttoaktivität

Für die Bruttoaktivität $A_p^B = C_3 \cdot \frac{\bar{N}_p^B}{\bar{N}_K^B}$ gilt

$$V(A_p^B) = C_3^2 \cdot V(\bar{N}_p^B/\bar{N}_K^B).$$

Wird der Ausdruck (30) berücksichtigt, so finden wir:

$$\sigma_{(A_p^B)} = C_3 \cdot \frac{\bar{N}_p^B}{\bar{N}_K^B} \sqrt{\frac{n/\bar{r}_p^2}{(n/\bar{r}_p)^2} + \frac{n/\bar{R}_K^2}{(n/\bar{r}_K)^2}} = C_3 \frac{\bar{r}_K}{\bar{r}_p} \sqrt{\frac{1}{n} \left[\frac{1}{r} + \frac{1}{R} \right]} \quad (34)$$

Für den Fall $r = R = 1$ folgt:

$$\sigma_{(A_p^B)} = C_3 \cdot \frac{\bar{r}_K}{\bar{r}_p} \sqrt{\frac{2}{n}}. \quad (34a)$$

Die VG lauten:

$$VG_{5\%} : C_3 \cdot (\bar{t}_K / \bar{t}_p) \left[1 \pm 1,96 \sqrt{\frac{2}{n}} \right]. \quad (35)$$

$$VG_{5\%, n=800} : C_3 \cdot (\bar{t}_K / \bar{t}_p) \left[1 \pm 0,098 \right], \quad (35a)$$

4. Vereinfachte Berechnung der VG für ein festgelegtes Arbeitsschema

Es werden die Werte r, s, R, S und n , sowie die Irrtumswahrscheinlichkeit ($P = 5\%$) vorgängig *fixiert*.

Das Versuchsprotokoll für die t_p, t_{p0}, t_K und t_{K0} -Werte entspricht der untenstehenden Zusammenstellung.

Zeitintervalle	Summe	Anzahl Messungen	durchschnittliches Zeitintervall	Kennziffer
$t_{p01}, t_{p02}, \dots, t_{p0j}, \dots, t_{p0s}$	$\sum_{j=1}^s t_{p0j} = S_1$	s	$\bar{t}_{p0} = S_1/s$	$a = \bar{t}_{p0} / \bar{t}_p$
$t_{p1}, t_{p2}, \dots, t_{pj}, \dots, t_{pr}$	$\sum_{j=1}^r t_{pj} = S_2$	r	$\bar{t}_p = S_2/r$	
$t_{K01}, t_{K02}, \dots, t_{K0j}, \dots, t_{K0S}$	$\sum_{j=1}^S t_{K0j} = S_3$	S	$\bar{t}_{K0} = S_3/S$	$a_K = \bar{t}_{K0} / \bar{t}_K$
$t_{K1}, t_{K2}, \dots, t_{Kj}, \dots, t_{KR}$	$\sum_{j=1}^R t_{Kj} = S_4$	R	$\bar{t}_K = S_4/R$	

Werden die Grössen a und a_K in die Formeln (32) und (33) eingesetzt, so folgt:

1. Formel (32)

$$VG_{5\%} : A'_p \left[1 \pm 1,96 \sqrt{\frac{1}{n} \left[(r + sa^2)/sr (a - 1)^2 + (R + Sa_K^2)/RS (a_K - 1)^2 \right]} \right] \quad (32a)$$

$$\text{oder: } A'_p (1 \pm 1,96 \sqrt{z'_p + z'_K}) = A'_p (1 \pm \sqrt{z_p + z_K}).$$

z_p und z_K können für realisierbare a - und a_K -Werte tabellisiert werden.

2. Formel (33)

$$VG_{5\%} : A'_p (1 \pm \delta_a), \text{ wobei } \delta_a = 1,96 \sqrt{\frac{1}{n} (r + sa^2)/rs (a - 1)^2} \quad (33a)$$

δ_a kann für realisierbare a -Werte tabellisiert werden (siehe unten).

Tabelle III A (vgl. Abb. 5)

$\delta a \cdot 100 = \delta' a$, Vertrauensintervall in % des berechneten A'_p -Wertes für $r = 2$,
 $s = 3$

a	$\delta' a\%$	a	$\delta' a\%$
1,05	130,0	1,90	11,3
1,07	94,3	1,94	10,9
1,10	67,2	2,00	10,6
1,15	46,1	2,08	10,2
1,20	35,5	2,16	9,7
1,22	32,7	2,24	9,4
1,24	30,3	2,32	9,1
1,26	28,3	2,40	8,9
1,28	26,6	2,48	8,6
1,30	25,1	2,56	8,4
1,32	23,8	2,64	8,2
1,34	22,6	2,72	8,1
1,36	21,6	2,80	7,9
1,38	20,7	2,88	7,8
1,40	19,8	2,96	7,7
1,42	19,1	3,00	7,6
1,44	18,4	3,20	7,4
1,46	17,8	3,40	7,2
1,48	17,3	3,60	7,0
1,50	16,6	3,80	6,8
1,54	15,8	4,00	6,7
1,58	15,0	4,50	6,4
1,62	14,3	5,00	6,2
1,66	13,7	5,50	6,0
1,70	13,2	6,00	5,9
1,74	12,7	6,50	5,8
1,78	12,3	7,00	5,7
1,82	11,9		
1,86	11,6		

Wir befassen uns weiterhin nur noch mit der Formel (33a), bzw. dem Fall 2 (Seite 508), da C_2 im allgemeinen bekannt sein dürfte, bzw. über kurz oder lang eruiert werden kann. In Tabelle III A bzw. III B und Abbildung 5 sind für $r = 2$, $s = 3$, bzw. $r = 2$, $s = 4$, $n = 800$ und $P = 5\%$ δ'_a -Werte ($\delta'_a = \delta_a \cdot 100$) für die Kennziffer $a = 1,05$ bis $7,00$ angegeben.

Numerisches Beispiel

Ein Präparat wurde zweimal gemessen ($r = 2$), sein «Nulleffekt» viermal ($s = 4$). Die gemessenen Zeiten waren

Tabelle IIIB (vgl. Abb. 5)

$\delta a \cdot 100 = \delta' a$ Vertrauensintervall in % des berechneten A'_p -Wertes für $r = 2$,
 $s = 4$

a	$\delta' a\%$	a	$\delta' a\%$
1,05	124,0	2,08	9,9
1,07	89,6	2,16	9,6
1,10	64,0	2,24	9,3
1,15	44,0	2,32	9,0
1,20	34,1	2,40	8,8
1,24	29,1	2,48	8,6
1,28	25,5	2,56	8,3
1,32	22,8	3,00	7,5
1,36	20,8	3,50	7,0
1,40	19,2	4,00	6,6
1,44	17,8	4,50	6,4
1,48	16,8	5,00	6,2
1,52	15,8	5,50	6,0
1,56	15,1	6,00	5,9
1,62	13,9	6,50	5,8
1,66	13,4	7,00	5,7
1,70	12,9		
1,74	12,4		
1,78	12,0		
1,82	11,7		
1,86	11,3		
1,90	11,0		
1,94	10,7		
2,00	10,4		

für das Präparat:

$$t_{p1} = 1191 \text{ s},$$

$$t_{p2} = 1133 \text{ s},$$

für den «Nulleffekt»:

$$t_{01} = 3199 \text{ s},$$

$$t_{02} = 2925 \text{ s},$$

$$t_{03} = 2997 \text{ s},$$

$$t_{04} = 3240 \text{ s},$$

woraus die Mittelwerte:

$$\bar{t}_p = 1162 \text{ s} \quad \text{und} \quad \bar{t}_0 = 3090 \text{ s}$$

berechnet wurden.

Aus der Kurve abgelesene Aktivitätswerte lauten:

$$A_{\bar{t}_p}^B = 15,4 \cdot 10^{-5} \mu\text{C}, \quad A_{\bar{t}_0} = 5,7 \cdot 10^{-5} \mu\text{C}.$$

Die Nettoaktivität des Präparates beträgt demnach

$$A'_{\bar{t}_p} = (15,4 - 5,7) \cdot 10^{-5} \mu\text{C} = 9,7 \cdot 10^{-5} \mu\text{C}.$$

Abbildung 5

$$a = \frac{\bar{t}_0}{\bar{t}_p} = \frac{3090}{1162} = 2,66 \quad \text{und somit}$$

$$\delta_a \% = 8\% \quad [\text{vgl. Tabelle III B}],$$

$$\text{bzw. } \underline{A'_{\bar{t}_p} = (9,7 \pm 0,8) \cdot 10^{-5} \mu c} \quad [\text{vgl. Formel (33 a)}].$$

Anmerkung

Eine Reihe von 200 Nulleffekt-Bestimmungen ergab, dass die 200 Nulleffekt-Impulszahlen der *PV* folgten. Es kann somit angenommen werden, dass für praktische Messungen die Hypothese aufgestellt werden darf, dass die Nulleffekt-Impulszahlen gegeneinander nur zufällig und nicht systematisch verschoben sind.

Wird diese Hypothese nicht akzeptiert, das heisst, wird beispielsweise zu t_{p1} der «Nulleffekt» aus t_{01} und t_{02} bzw. für t_{p2} aus t_{02} und t_{03} ermittelt, so gilt:

$$\bar{N}_0^{**} = n/\bar{t}_0^{**}, \quad \text{wobei } \bar{t}_0^{**} = (t_{01} + 2t_{02} + t_{03})/4, \quad (36)$$

anstelle von

$$\bar{N}_0 = n/\bar{t}_0, \quad \text{wobei } \bar{t}_0 = (t_{01} + t_{02} + t_{03})/3. \quad (23)$$

Bei der Anwendung von Formel (36) können die VG jedoch ohne weiteres auch nach (33a) bestimmt werden.