

17. Stanovenie detekčných limitov spektrometrických zariadení

1. Všeobecná časť

Rádioaktívna premena prebieha náhodne v čase, takže meranie počtu detekovaných udalostí za daný časový úsek nie je nikdy presné, ale reprezentuje priemernú hodnotu s istou neurčitosťou. Táto štatistická neurčitosť merania vytvára istú štatistickú úroveň, pod ktorou už nevieme odlíšiť meranú udalosť od jej štatistickej fluktuácie a od fluktuácie ďalších sprievodných javov merania. Takto sa pri detekcii a taktiež spektrometrii žiarenia gama objavuje základný limit detekcie.

Detekčný limit musí byť ustanovený pomocou jednotnej štatistickej definície, ktorá by mala byť akceptovaná väčšinou výskumníkov. Avšak niektoré limity počítané rôznymi autormi sa líšili navzájom aj o tri rády, a preto na odstránenie týchto nezrovnalostí Curie [1] v roku 1968 navrhol koncepciu troch detekčných limitov, ktorá je dnes už všeobecne široko akceptovaná.

Koncept je založený na nasledovných troch základných úrovniach detekcie:

- a) Rozhodovací limit (kritická úroveň) L_C , ktorého prekročenie znamená, že analyzovaná vzorka už môže obsahovať na danej hladine významnosti α niektoré udalosti, ktoré sa merajú. V oblasti merania aktivít sa používa označenie MSA (minimálna signifikantná aktivita).
- b) Detekčný limit L_D , ktorého prekročenie znamená, že je možné detekovať s určitou významnou pravdepodobnosťou nejaké množstvo meraných udalostí nad úrovňou pozadia. V oblasti merania aktivít sa používa označenie MDA (minimálne detekovateľná aktivita).
- c) Limit stanoviteľnosti L_Q , ktorý musí byť prekročený, aby sa dosiahli výsledky s presnosťou požadovanou pre kvantitatívnu analýzu. Tento limit reprezentuje minimálne merateľnú aktivitu (MMA).

Curieho definícia detekčných limitov môže byť matematicky formulovaná pomocou nasledovných výrazov:

$$L_C = k_\alpha \sigma_0 \quad (17.1)$$

$$L_D = L_C + k_\beta \sigma_D \quad (17.2)$$

$$L_Q = k_Q \sigma_Q \quad (17.3)$$

kde k_α a k_β sú kvantily štandardneho normálneho rozdelenia, ktoré zodpovedajú pravdepodobnostným úrovniam $(1-\alpha)$ a $(1-\beta)$, α a β sú hladiny významnosti (viď Tab. 17.1), k_Q je reciproká hodnota relatívnej štandardnej odchýlky, σ_0 je štandardná odchýlka prázdneho signálu, σ_D a σ_Q sú štandardné odchýlky signálu na úrovniach stredných hodnôt $\mu_D = L_D$ a $\mu_Q = L_Q$.

Násobky štandardných odchýliek, ktoré zodpovedajú rôznym hladinám významnosti. Tab. 17.1

Kvantil	Hladina významnosti
0,68	50 %
1,0	68,3 %
1,15	75 %
1,65	90 %
1,96	95 %

Skalárny lineárny spektrometrický model merania aktivity je matematicky formulovaný pomocou výrazu (20.1) a formálne môže byť zapísaný ako:

$$a = \psi(D, S, B, t_D, t_S, t_B, s_0, D_C, S_C, B_C, \dots) \quad (17.4)$$

kde parametre funkcie reprezentujú postupne početnosti impulzov v oblasti píku od vzorky, štandardu a pozadia, času merania vzorky, štandardu a pozadia, štandardnú aktivitu a kontinuálne interferencie vo vzorke, štandarde a pozadí. Skalárna funkcia ψ reprezentuje partikulárny model spektrometrického merania. Detailnejší opis najpoužívanejšieho modelu spektrometrického merania založeného na metóde plochy pod píkom (PNA – Peak Net Area) možno nájsť pri úlohe 20.

Rádioaktívny rozpad sa riadi Poissonovým štatistickým rozdelením pravdepodobnosti, ktoré je limitným prípadom binomického rozdelenia pre nekonečný počet časových intervalov. Pre veľký počet rozpadov je Poissonove rozdelenie veľmi blízke ku Gaussovmu (normálnemu) rozdeleniu.

Poissonove rozdelenie má štandardnú odchýlku σ rovnajúcu sa $\sqrt{\mu}$, kde μ je stredná hodnota rozdelenia. Digitálna forma pozorovania aktivity (početnosť impulzov) sa teda v prevažnej miere riadi Poissonovým rozdelením. Existuje však aj ne-poissonovská variabilita, ktorá pochádza z kozmických variácií, nestability prístrojov, zle postavených predpokladov daného spektrometrického modelu a pod. Táto by mala byť tiež zahrnutá do odhadu σ_0^2 [1].

Celková disperzia meranej početnosti impulzov je potom daná ako:

$$\sigma_X^2 = \sigma_{stat}^2 + \sigma_{syst}^2 = \mu \chi_X^2 \quad (17.5)$$

kde X reprezentuje meranie vzorky, štandardu alebo pozadia ($X = D, S$ alebo B). Disperzia σ_{stat}^2 zodpovedá štatistickej experimentálnej chybe merania, disperzia σ_{syst}^2 charakterizuje systematickú chybu použitého spektrometrického modelu, najlepší odhad strednej hodnoty pomocou jediného merania je $\mu_X = X$ a redukovaná hodnota χ_X^2 (chí-štvorec) kvantifikuje zhodu medzi reálnymi a modelovými dátami (ideálny model má hodnotu χ_X^2 blízko k 1).

Pre lineárny model aktivity (17.4) môže byť celková disperzia aktivity určená:

$$\sigma_a^2 = w_2 a^2 + w_1 a + w_0 \quad (17.6)$$

kde w_2, w_1, a a w_0 sú skalárne koeficienty, ktoré závisia na výbere modelu ψ . Pre PNA model (model plochy pod píkom) disperzné koeficienty v (17.6) možno vyjadriť nasledovne:

$$w_2 = \frac{1}{\varepsilon^2} \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \varepsilon(E)}{\partial \varepsilon_j} \right)^2 \left(\frac{\varepsilon_j}{s_{0j} y_j} \frac{\chi_{S_j}^2}{t_{S_j}} + \frac{1}{s_{0j}^2 y_j^2} \left(\left(\frac{\chi_B^2}{t_B} + \frac{\chi_{S_j}^2}{t_{S_j}} \right) \left(b + \frac{k}{2m} b_C \right) + \left(\frac{k}{2m} + 1 \right) \frac{\chi_{S_j}^2}{t_{S_j}} (s_{C_j} - b_C) \right) \right), \quad (17.7)$$

kde okrem označenia použitého pri formulácii PNA modelu v úlohe 20, s_{C_j} reprezentuje interferenčné kontinuum pod j -tým štandardným píkom a s_{0j} je referenčná štandardná aktivita pre každú z n energetických komponent nájdenú a analyzovanú v štandardnom spektre. $\varepsilon(E)$ je kalibračná účinnosťná krivka. Ak je možná priama kalibrácia analyzovaného píku, výraz pre koeficient w_2 sa zjednoduší nasledovne:

$$w_2 = \frac{1}{s_0 \varepsilon y} \frac{\chi_S^2}{t_S} + \frac{1}{s_0^2 \varepsilon^2 y^2} \left(\left(\frac{\chi_B^2}{t_B} + \frac{\chi_S^2}{t_S} \right) \left(b + \frac{k}{2m} b_C \right) + \left(\frac{k}{2m} + 1 \right) \frac{\chi_S^2}{t_S} (s_C - b_C) \right) \quad (17.7a)$$

Ďalšie disperzné koeficienty možno pre PNA model vyjadriť spoločne pre priamu aj nepriamu kalibráciu:

$$w_1 = \frac{1}{\varepsilon y} \frac{\chi_D^2}{t_D} - \frac{2}{\varepsilon^2 y^2 s_0} \frac{\chi_B^2}{t_B} \left(b + \frac{k}{2m} b_C \right), \quad (17.8)$$

$$w_0 = \frac{1}{\varepsilon^2 y^2} \left(\left(\frac{\chi_D^2}{t_D} + \frac{\chi_B^2}{t_B} \right) \left(b + \frac{k}{2m} b_C \right) + \left(\frac{k}{2m} + 1 \right) \frac{\chi_D^2}{t_D} (d_C - b_C) \right).$$

Význam všetkých premenných je detailne vysvetlený v rámci opisu PNA modelu v úlohe 20.

Súbor detekčných úrovní definovaných rovnicami (17.1), (17.2) a (17.3) môže byť vypočítaný pre prípad PNA modelu spektrometrického merania použitím disperzie aktivity (17.6) s disperznými koeficientami (17.7) a (17.8). Predpokladajme pre jednoduchosť $k_\alpha = k_\beta = 1/\Delta$ a $k_Q = 1/\delta = a/\sigma_a$. Potom detekčné limity možno vyjadriť postupne:

$$a_{MSA} = \frac{\sqrt{w_0}}{\Delta} \quad (17.9)$$

$$a_{MDA} = \frac{w_1 + 2\Delta^2 a_{MSA}}{\Delta^2 - w_2} \quad (17.10)$$

$$a_{MMA} = \frac{w_1 + (w_1^2 + 4(\delta^2 - w_2)w_0)^{1/2}}{2(\delta^2 - w_2)} \quad (17.11)$$

2. Zadanie a postup merania

V rámci riešenia úlohy stanovte základné detekčné limity pre dané spektrometrické zariadenie (MSA, MDA a MMA). Detekčné limity stanovte pre energiu 661,65 keV izotopu ^{137}Cs (výťažnosť $y = 85,1\%$) pre prípad interferencie len prírodného pozadia a taktiež pre prípad interferencie s izotopom ^{60}Co , prípadne s ďalšími umelými interferenciami. Vypočítané hodnoty vzťahujte pre hladinu významnosti 90 % ($k_\alpha = k_\beta = 1,65$) a relatívnu chybu merania 10 % ($k_Q = 10$). Na účinnosnú kalibráciu použite priamu kalibráciu pomocou štandardu ^{137}Cs (v tom prípade môžeme približne predpokladať $\sigma_{\text{syst}}^2 = 0$ a $\chi_X^2 = 1$).

Pred samotnými výpočtami detekčných limitov zrealizujte súbor potrebných meraní a ich analýzu, na základe ktorej získate potrebné údaje pre výpočty detekčných limitov, podľa nasledovného postupu:

1. Meranie spektra žiariča ^{137}Cs
2. Meranie spektra žiaričov ^{137}Cs a ^{60}Co
3. Meranie spektra pozadia
4. PNA analýza nameraných spektier ($D, S, B, t_D, t_S, t_B, s_0, D_C, S_C, B_C, \dots$)
5. Výpočty detekčných limitov
6. Ako sa zmení citlivosť spektrometra, keď umiestnime meranie do tieniacej kobky s koeficientom potlačenia pozadia 10, a ako keď predĺžime 2-krát čas merania?

3. Literatúra

[1] Curie L. A.: Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination: Application in Radiochemistry, Anal. Chem. **40/3** (1968) 586-593.