

Aktivitätsbestimmung von Radionukliden in mehrgliedrigen Zerfallsreihen

ZERFALL/MEHRGL

Bearbeiter:

G. Kanisch

M.-O. Aust

F. Bruchertseifer

A. Dalheimer

A. Heckel

S. Hofmann

C. Kowalik

F. Ober

K. Rupprecht

U.-K. Schkade

H. Wershofen

Redaktionsausschuss der Messanleitungen des Bundes

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
2	RADIOAKTIVER ZERFALL EINES EINZELNEN RADIONUKLIDS.....	2
3	LÖSUNGEN DER BATEMAN-GLEICHUNGEN („BATEMAN-FUNKTION“).....	3
3.1	VARIANTEN DER BATEMAN-GLEICHUNGEN.....	3
3.2	ANWENDUNG DES MATRIXVERFAHRENS	4
3.2.1	Anwendung auf eine zweigliedrige Zerfallsreihe.....	5
3.2.2	Anwendung auf eine dreigliedrige Zerfallsreihe.....	5
3.2.3	Kombination einer Zerfallsreihe mit weiteren Einzelnukliden	6
4	ERMITTLUNG VON ANFANGSAKTIVITÄTEN MIT HILFE VON ZERFALLSKORREKTIONEN.....	7
4.1	ALLGEMEIN.....	7
4.2	MATRIXVERFAHREN.....	7
4.3	REKURSIONSVORFAHREN.....	8
4.4	ÄQUIVALENZ DER UNSICHERHEITSBERECHNUNGEN	11
4.5	BEZUG DER AKTIVITÄT ZUR INTERESSIERENDEN MESSGRÖÖE	11
4.6	EINSCHRÄNKUNGEN BEI SEHR KLEINEN HALBWERTSZEITEN	12
4.7	ERKENNUNGS- UND NACHWEISGRENZEN DER ERMITTELTEN ANFANGSAKTIVITÄTEN.....	13
5	VERTIEFENDE BETRACHTUNGEN ZU ZÄHLRATEN, ABTRENNRATEN UND MITTELUNGEN	14
5.1	ÜBERGANG VON AKTIVITÄTEN ZU ZÄHLRATEN	14
5.1.1	Detektion ohne Interferenzen zwischen den Radionukliden.....	14
5.1.2	Detektion mit Interferenzen zwischen den Radionukliden	15
5.2	BERÜCKSICHTIGUNG VON ABTRENNRATEN	17
5.3	MITTELUNG ÜBER DIE MESSDAUER BEI EINER ZERFALLSREIHE.....	17
	ANHANG A KONZEPT DES MATRIXBASIERTEN VERFAHRENS	18
A.1	ALLGEMEINES.....	18
A.2	BATEMAN-GLEICHUNGEN IN MATRIX-SCHREIBWEISE	19
A.3	LÖSUNG DER DIFFERENTIALGLEICHUNG	19
A.4	VEREINFACHTE LÖSUNG DURCH EINFÜHRUNG EINER F -MATRIX	20
	ANHANG B LÖSUNG VON DIFFERENTIALGLEICHUNGEN 1. ORDNUNG MIT NUMERISCHER INTEGRATION MITTELS DER SOFTWARE R.....	23
B.1	ALLGEMEINES.....	23
B.2	UMSETZUNG MIT DER SOFTWARE R.....	23
	ANHANG C RECHENBEISPIEL FÜR DEN ZERFALL DES RADIONUKLIDPAARES ZIRKON-95/NIOB-95.....	25
C.1	EIGENSCHAFTEN DER ZERFALLSREIHE.....	25
C.2	AUFSTELLUNG DER MATRIZEN B UND F	25
C.3	VERGLEICH DES VORGESTELLTEN VERFAHRENS MIT ANDEREN VERFAHREN	26
	LITERATUR	28

Aktivitätsbestimmung von Radionukliden in mehrgliedrigen Zerfallsreihen

1 Einleitung

In Zerfallsreihen von Radionukliden mit mehr als zwei Gliedern ist eine einfache Exponentialfunktion nicht ausreichend, um eine von einem Startzeitpunkt aus vorwärtsgerichtete, zeitliche Entwicklung der Aktivitäten ihrer einzelnen Glieder zu beschreiben. Diese Entwicklung wurde zunächst mit Hilfe der Bateman-Gleichungen, einem System gekoppelter Differentialgleichungen erster Ordnung, mathematisch behandelt [1]. Diese wurden unter der Randbedingung gelöst, dass zu einem Startzeitpunkt, beispielsweise nach einer radiochemischen Abtrennung, nur die Aktivität eines Ausgangsnuklids vorliegt.

Später entwickelte Lösungsverfahren [2, 3, 4] beziehen zwei weitere Randbedingungen mit ein:

- Die Anfangsaktivitäten der Folgeprodukte sind größer als Null.
- Es treten Verzweigungen innerhalb der Zerfallsreihe auf.

In diesem Allgemeinen Kapitel wird für die Lösung der erweiterten Bateman-Gleichungen ein neueres Verfahren von Levy [5] vorgestellt, die Anwendung des Verfahrens der linearen Entfaltung nach der DIN EN ISO 11929-3 [6] inklusive der Unsicherheitsbetrachtung erlaubt. Damit wird auch die Zerfallskorrektur, d. h. die Berechnung der auf einen beliebigen Zeitpunkt bezogenen Aktivitäten, beispielsweise den Zeitpunkt der Probeentnahme, ermöglicht. Somit werden die Ausführungen zu Zerfallskorrekturen des Allgemeinen Kapitels γ -SPEKT/GRUNDL dieser Messanleitungen [7: Abschnitt 9.4] erweitert.

Typische Vertreter mehrgliedriger Zerfallsreihen sind die natürlich vorkommenden Uran- und Thorium-Zerfallsreihen, deren Eigenschaften verbunden mit Empfehlungen für die Praxis in den Allgemeinen Kapiteln γ -SPEKT/GRUNDL und γ -SPEKT/NATRAD dieser Messanleitungen verwiesen [7, 8].

2 Radioaktiver Zerfall eines einzelnen Radionuklids

Die Zeitabhängigkeit des radioaktiven Zerfalls der Atome eines Radionuklids r nach dem radioaktiven Zerfallsgesetz wird durch die Gleichung (1) beschrieben:

$$N_r(t) = N_r(0) \cdot e^{-\lambda_r \cdot t} \quad (1)$$

Dabei bedeuten:

t Zeitdauer, in s;

$N_r(t)$ nach der Zeitdauer t noch vorhandene, nicht zerfallene Atomkerne des Radionuklids r ;

$N_r(0)$ Anzahl der Atome des Radionuklids r zum Zeitpunkt $t = 0$;

λ_r Zerfallskonstante des Radionuklids r , in s^{-1} :

$$\lambda_r = \frac{\ln 2}{t_r}$$

Das Zerfallsgesetz wird nach der Literatur [9] aus einem rein statistischen Modell unter der Annahme zweier Bedingungen hergeleitet:

- Der Zerfall eines einzelnen radioaktiven Atomkerns ist unabhängig von dessen Vergangenheit, d. h. „Atomkerne altern nicht.“;
- Die Zeitdauer bis zum Auftreten eines Zerfalls unterliegt für jeden einzelnen dieser Atomkerne derselben Wahrscheinlichkeitsverteilung.

Mit der Beziehung $A_r = \lambda_r \cdot N_r$ zwischen der Aktivität A_r und der Atomanzahl N_r des Radionuklids r wird Gleichung (1) in Gleichung (2) überführt:

$$A_r(t) = A_r(0) \cdot e^{-\lambda_r \cdot t} \quad (2)$$

Der Faktor $e^{-\lambda_r \cdot t}$ in Gleichung (2) ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Atomkern innerhalb der Zeitdauer t nicht zerfällt, und wird üblicherweise als Abklingfaktor bezeichnet.

Der Zerfallskorrektionsfaktor $e^{\lambda_r \cdot t}$ wird verwendet, um entsprechend Gleichung (3) die gemessene Aktivität auf einen zurückliegenden Zeitpunkt $t = 0$, üblicherweise den Zeitpunkt der Probeentnahme, zu berechnen.

$$A_r(t = 0) = A_r(t) \cdot f_1 \cdot f_3 \quad (3)$$

Dabei berücksichtigt der Korrektionsfaktor f_1 die Abnahme der Aktivität des betrachteten Radionuklids r zwischen der Probeentnahme und dem Beginn der Messung

$$f_1 = e^{\lambda_r \cdot t_A} \quad (4)$$

und der Korrektionsfaktor f_3 die Abnahme der Aktivität während der Messdauer:

$$f_3 = \left(\frac{1}{t_m} \cdot \int_{t=0}^{t=t_m} e^{-\lambda_r \cdot t} dt \right)^{-1} = \frac{\lambda_r \cdot t_m}{1 - e^{-\lambda_r \cdot t_m}} \quad (5)$$

Das inverse Produkt der Korrekturfaktoren wird nach Gleichung (6) als Abklingfaktor f_d definiert:

$$f_d = \frac{1}{f_1 \cdot f_3} \quad (6)$$

Für die einzelnen Glieder einer Zerfallsreihe geht der Abklingfaktor f_d in den Zerfallskonstanten abhängigen Abklingfaktor $f_d(\lambda_i)$ über.

Anmerkung:

Die Zunahme einer vom Detektor bis zum Zeitpunkt $t < t_m$ erfassten Impulsanzahl $N(t < t_m)$ wird durch die Funktion $f_3^{-1}(t < t_m)$ beschrieben. Daher ist das Produkt $N(t < t_m) \cdot f_3(t < t_m)$ konstant, d. h. es ändert sich vom Beginn der Messung an nicht mehr. Also repräsentiert $R(t_m) = N(t_m) / t_m \cdot f_3$ die auf den Beginn der Messung bezogene Zählrate [10, 11]. Mit der Anwendung von Gleichung (3) erfolgt somit eine Korrektur vom Beginn der Messung zurück zum Zeitpunkt der Probeentnahme.

Die beschriebenen Abklingkorrekturen gelten nicht, wenn das betrachtete Radionuklid Teil einer Zerfallsreihe ist. In diesem Fall werden die Ergebnisse der Bateman-Gleichungen über die Messdauer gemittelt (Abschnitt 5.3).

3 Lösungen der Bateman-Gleichungen („Bateman-Funktion“)

3.1 Varianten der Bateman-Gleichungen

Die Bateman-Gleichungen in ihrer ursprünglichen Form beschreiben die Zeitabhängigkeit der Atomanzahlen N_i in einer Zerfallsreihe mit n Gliedern (mit $i = 1, 2, 3, \dots, n$) durch Differentialgleichungen erster Ordnung. Werden jedoch Aktivitäten betrachtet, müssen diese Differentialgleichungen mit Hilfe der Zerfallskonstanten λ_i in solche für Aktivitäten A_i überführt werden. Dazu dienen die Beziehungen $A_i = \lambda_i \cdot N_i$ und $\frac{dN_i}{dt} = \frac{1}{\lambda_i} \cdot \frac{dA_i}{dt}$.

Des Weiteren können in einer Zerfallsreihe Verzweungsverhältnisse und Abtrennraten auftreten, die berücksichtigt werden müssen. Die Differentialgleichungen mit Verzweungsverhältnissen und Abtrennraten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Anmerkung:

Abtrennraten quantifizieren Effekte, bei denen ein Radionuklid durch einen physikalischen, biologischen oder chemischen Prozess aus dem Probenmaterial entfernt wird. Beispiele hierfür sind unterschiedliche Löslichkeiten in wässrigem Material oder die Exhalation von Edelgasen, siehe auch Abschnitt A.3. Für die Aktivitäten A_i nicht abgetrennter Radionuklide gilt: $v_i = 0$.

Tab. 1: Differentialgleichungen für Atomanzahlen oder Aktivitäten

für Atomanzahlen	für Aktivitäten
$\frac{dN_i}{dt} = \lambda_{i-1} \cdot N_{i-1} - \lambda_i \cdot N_i$	$\frac{dA_i}{dt} = \lambda_i \cdot A_{i-1} - \lambda_i \cdot A_i$
mit Berücksichtigung der Verzweungsverhältnisse z_{i-1}	
$\frac{dN_i}{dt} = z_{i-1} \cdot \lambda_{i-1} \cdot N_{i-1} - \lambda_i \cdot N_i$	$\frac{dA_i}{dt} = z_{i-1} \cdot \lambda_i \cdot A_{i-1} - \lambda_i \cdot A_i$
mit Berücksichtigung der Abtrennraten v_i	
$\frac{dN_i}{dt} = z_{i-1} \cdot \lambda_{i-1} \cdot N_{i-1} - (\lambda_i + v_i) \cdot N_i$	$\frac{dA_i}{dt} = z_{i-1} \cdot \lambda_i \cdot A_{i-1} - (\lambda_i + v_i) \cdot A_i$

3.2 Anwendung des Matrixverfahrens

Im Folgenden werden Gleichungen zur Berechnung der Aktivitäten in einer Zerfallsreihe mit n Gliedern aufgestellt, wobei zugelassen wird, dass die Anfangsaktivitäten aller Tochter-nuklide größer als null sein dürfen.

Anmerkung:

Die Anzahl der Glieder ist vom Ausgangsnuklid der Zerfallsreihe abhängig; dieser Zusammenhang wird im Allgemeinen Kapitel γ -SPEKT/GRUNDL dieser Messanleitungen diskutiert [7: Anhang C].

Zur Berechnung der Aktivitäten innerhalb einer Zerfallsreihe wird das in der Literatur [5] entwickelte Verfahren verwendet, das im Anhang A.1 erläutert wird. Dieses beschreibt die Aufstellung einer Matrix F , die die Vektoren der Anfangsaktivitäten $\mathbf{a}_0(t=0)$ und der Endaktivitäten $\mathbf{a}_t(t>0)$ linear verknüpft und die Berücksichtigung von Verzweigungen innerhalb der Zerfallsreihe erlaubt. Nach Gleichung (7) bzw. Gleichung (A6) in Anhang A gilt folgende Beziehung:

$$\mathbf{a}_t = \mathbf{F} \cdot \mathbf{a}_0 \quad \text{bzw.} \quad \begin{pmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \\ \vdots \\ A_n(t) \end{pmatrix} = \mathbf{F} \cdot \begin{pmatrix} A_1(0) \\ A_2(0) \\ \vdots \\ A_n(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_{1,1} & 0 & 0 & 0 \\ f_{2,1} & f_{2,2} & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ f_{n,1} & f_{n,2} & \cdots & f_{n,n} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A_1(0) \\ A_2(0) \\ \vdots \\ A_n(0) \end{pmatrix} \quad (7)$$

Die Ausführung der Matrixmultiplikation führt zu den Komponenten des Vektors, wie in Gleichung (8) gezeigt:

$$\begin{aligned} A_1(t) &= f_{1,1} \cdot A_1(0) \\ A_2(t) &= f_{2,1} \cdot A_1(0) + f_{2,2} \cdot A_2(0) \\ &\vdots \\ A_n(t) &= f_{n,1} \cdot A_1(0) + f_{n,2} \cdot A_2(0) + \cdots + f_{n,n} \cdot A_n(0) \end{aligned} \quad (8)$$

Die Elemente der Matrix $\mathbf{F}$ sind Funktionen von Zerfallskonstanten, die nach den Gleichungen (A6), (A3) und (A2) aus dem Anhang A.1 zu generieren sind. Werden in der Diagonalen von $\mathbf{F}$ die Werte $e^{-\lambda_i \cdot t}$ verwendet, erfolgt keine Mittelung über die Messdauer; bei Verwendung der Werte $f_d(\lambda_i)$ aus Gleichung (6), wird hingegen über die Messdauer gemittelt.

Zur Berücksichtigung von Verzweungsverhältnissen z_i oder Abtrennraten v_i wird auf Tabelle 1 verwiesen.

3.2.1 Anwendung auf eine zweigliedrige Zerfallsreihe

Bei einer zweigliedrigen Zerfallsreihe werden die bekannten Gleichungen für die Werte der Aktivitäten unter Verwendung der nachstehenden Gleichungen erhalten.

$$\begin{aligned} \text{nach Gleichung (8):} \quad A_1(t) &= f_{1,1} \cdot A_1(0) \\ A_2(t) &= f_{2,1} \cdot A_1(0) + f_{2,2} \cdot A_2(0) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{nach Gleichung (A7):} \quad f_{2,1} &= \frac{1}{b_{2,2} - b_{1,1}} \cdot b_{2,1} \cdot (f_{2,2} - f_{1,1}) \\ \text{mit } f_{1,1} &= e^{-\lambda_1 \cdot t} \quad \text{und} \quad f_{2,2} = e^{-\lambda_2 \cdot t} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{nach Gleichung (A3):} \quad b_{i,i} &= -\lambda_i \\ b_{2,1} &= z_{1,2} \cdot \lambda_2 \\ \text{mit } z_{1,2} &= 1 \end{aligned}$$

Das Ergebnis der Herleitung wird in Gleichung (9) gezeigt:

$$\begin{aligned} A_1(t) &= e^{-\lambda_1 \cdot t} \cdot A_1(0) \\ A_2(t) &= \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot (e^{-\lambda_1 \cdot t} - e^{-\lambda_2 \cdot t}) \cdot A_1(0) + e^{-\lambda_2 \cdot t} \cdot A_2(0) \end{aligned} \tag{9}$$

3.2.2 Anwendung auf eine dreigliedrige Zerfallsreihe

Für eine Zerfallsreihe mit $n = 3$ Gliedern werden die Gleichungen zur Berechnung der Aktivitäten auf ähnliche Weise erhalten, wie in Anhang A.4 gezeigt wird. Diese sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Das Matrixverfahren wird im Anhang C exemplarisch für den Zerfall von Zr-95 in Nb-95 unter Berücksichtigung der Verzweigung zum metastabilen Zustand von Nb-95 gezeigt.

Tab. 2: Gleichungen zur Berechnung der Aktivitäten für eine dreigliedrige Zerfallsreihe; hierin sind die Werte der Verzweigungsverhältnisse $z_{j,i}$ gleich 1 zu setzen, um die bekannte Form der Gleichungen zu zeigen

Zerfallsglied	Aktivität
1	$A_1(t) = A_1(0) \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t}$
2	$A_2(t) = A_1(0) \cdot z_{1,2} \cdot \lambda_2 \cdot \left(\frac{e^{-\lambda_1 \cdot t}}{\lambda_2 - \lambda_1} + \frac{e^{-\lambda_2 \cdot t}}{\lambda_1 - \lambda_2} \right) + A_2(0) \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t}$
3	$A_3(t) = A_1(0) \cdot z_{1,2} \cdot z_{2,3} \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 \cdot \left(\frac{e^{-\lambda_1 \cdot t}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} + \right.$ $\left. + \frac{e^{-\lambda_2 \cdot t}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3 \cdot t}}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)} \right) +$ $+ A_2(0) \cdot z_{2,3} \cdot \lambda_3 \cdot \left(\frac{e^{-\lambda_2 \cdot t}}{\lambda_3 - \lambda_2} + \frac{e^{-\lambda_3 \cdot t}}{\lambda_2 - \lambda_3} \right) + A_3(0) \cdot e^{-\lambda_3 \cdot t}$

3.2.3 Kombination einer Zerfallsreihe mit weiteren Einzelnukliden

Bei Messungen von Zählraten der Radionuklide einer Zerfallsreihe mit n Gliedern können auch Radionuklide, die nicht zur Zerfallsreihe gehören, erfasst werden. Ein Beispiel dafür ist die Zerfallsreihe Sr-90/Y-90 ($n = 2$), bei der ein Zählratenbeitrag des Ausbeutetracers Sr-85 mit eingeht. Werden mit einer Messung alle Radionuklide erfasst, wird die für die Sr-90/Y-90-Zerfallsreihe berechnete **F**-Matrix um ein diagonales Element für Sr-85 erweitert: $f_{n+1,n+1} = e^{-\lambda_{n+1} \cdot t}$.

Somit wird Gleichung (7) um eine Gleichung $A_{n+1}(t)$ erweitert, wobei die Matrixelemente $f_{n+1,1}$ bis $f_{n+1,n}$ alle gleich null zu setzen sind. Es gilt Gleichung (10):

$$\begin{aligned}
 A_1(t) &= f_{1,1} \cdot A_1(0) \\
 A_2(t) &= f_{2,1} \cdot A_1(0) + f_{2,2} \cdot A_2(0) \\
 &\vdots \\
 A_n(t) &= f_{n,1} \cdot A_1(0) + f_{n,2} \cdot A_2(0) + \cdots + f_{n,n} \cdot A_n(0) \\
 A_{n+1}(t) &= f_{n+1,n+1} \cdot A_{n+1}(0)
 \end{aligned} \tag{10}$$

4 Ermittlung von Anfangsaktivitäten mit Hilfe von Zerfallskorrekturen

4.1 Allgemein

Bei einer Messung werden die Aktivitäten $A_i(t)$ von n Radionukliden einer Zerfallsreihe zu einem Zeitpunkt t bestimmt. Die $A_i(t)$ bilden den Vektor $\mathbf{a}_t$. Um die Aktivitäten $A_i(0)$, d. h. die Komponenten des Vektors $\mathbf{a}_0$ und deren Standardunsicherheiten zum Zeitpunkt $t = 0$, zu ermitteln, werden in den folgenden Abschnitten zwei Berechnungsmöglichkeiten, insbesondere in Bezug auf die Unsicherheitsfortpflanzung, vorgestellt:

- ein auf der linearen Entfaltung basierendes Matrixverfahren (Abschnitt 4.2);
- ein rekursives Verfahren (Abschnitt 4.3).

4.2 Matrixverfahren

Im Allgemeinen Kapitel CHAGR-ISO-01 dieser Messanleitungen wird das Verfahren der linearen Entfaltung vorgestellt [12: Abschnitt 3.2, Gleichungen (40) und (41)]. Die bei mehrgliedrigen Zerfallsreihen für den Zeitpunkt $t = 0$ gesuchten Aktivitäten $\mathbf{a}_0$ werden durch den Zusammenhang $\mathbf{a}_t = \mathbf{F} \cdot \mathbf{a}_0$, der in [12: Abschnitt 1, Tabelle 2] dem Zusammenhang $\mathbf{x} \approx \mathbf{A} \cdot \mathbf{y}'$ entspricht, beschrieben. Durch Anwendung der linearen Entfaltung können die Unsicherheitsmatrix $\mathbf{U}_{a_0}$ und der Vektor $\mathbf{a}_0$ mithilfe der Gleichungen (11) und (12) berechnet werden.

$$\mathbf{U}_{a_0} = (\mathbf{F}^T \cdot \mathbf{U}_{a_t}^{-1} \cdot \mathbf{F})^{-1} \quad (11)$$

$$\mathbf{a}_0 = \mathbf{U}_{a_0} \cdot \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{U}_{a_t}^{-1} \cdot \mathbf{a}_t \quad (12)$$

Dabei bedeuten:

- $\mathbf{a}_0$ Vektor der auf den Zeitpunkt $t = 0$ bezogenen Aktivitäten der betrachteten Radionuklide;
- $\mathbf{U}_{a_0}$ Unsicherheitsmatrix des Vektors $\mathbf{a}_0$;
- $\mathbf{a}_t$ Vektor der auf den Zeitpunkt t bezogenen (gemessenen) Aktivitäten;
- $\mathbf{U}_{a_t}$ Kovarianzmatrix des Vektors $\mathbf{a}_t$, die Beiträge aus den Nettozählraten, Emissions- und Nachweiswahrscheinlichkeiten enthält.
- $\mathbf{F}$ Matrix aus Funktionen von Zerfallskonstanten (siehe Abschnitt 3.2).

Die nach Gleichung (11) berechnete Unsicherheitsfortpflanzung berücksichtigt nur die Standardunsicherheiten der gemessenen Aktivitäten $A_i(t)$. Sollen auch die Standardunsicherheiten anderer in der Matrix $\mathbf{F}$ enthaltener Größen, d. h. Halbwertszeiten oder Zeitdauern, berücksichtigt werden, ist eine zusätzliche Unsicherheitsfortpflanzung anzu-

wenden, wie sie in [12: Anhang C.1] beschrieben wird. Dazu wird die Matrix $\mathbf{U}_{a_0}$ in Gleichung (11) im Anschluss an die Berechnung von $\mathbf{a}_0$ so erweitert, dass Gleichung (13) erhalten wird:

$$\mathbf{U}_{a_0} = (\mathbf{F}^T \cdot \mathbf{U}_{a_t}^{-1} \cdot \mathbf{F})^{-1} + \mathbf{Q} \cdot \mathbf{U}_p \cdot \mathbf{Q}^T \quad (13)$$

Hierin sind $\mathbf{U}_p$ die Kovarianzmatrix der in $\mathbf{F}$ enthaltenen Größen $\mathbf{p}$ mit Standardunsicherheit; die Matrix $\mathbf{Q}$ enthält die partiellen Ableitungen $Q_{i,k} = \partial X_i / \partial p_k$. Mit Gleichung (13) ist die Unsicherheitsfortpflanzung vollständig beschrieben.

Anmerkung:

Die in den Elementen von $\mathbf{F}$ enthaltenen Unsicherheiten der Zeitspannen und Zerfallskorrektionsfaktoren können meistens vernachlässigt werden, so dass Gleichung (13) nicht zur Anwendung kommt.

Das beschriebene Matrixverfahren empfiehlt sich insbesondere für die Gammaspektrometrie, wenn bei einer kurzen Zerfallsreihe alle darin enthaltenen Radionuklide im selben Impulshöhenspektrum nachgewiesen werden, d. h. alle Elemente von $\mathbf{a}_t$ mit nur einer Messung bestimmt werden.

Anmerkung:

Ein Beispiel ist die Freisetzung von Jodisotopen, die zu einer Zerfallsreihe gehören.

4.3 Rekursionsverfahren

Das Rekursionsverfahren berechnet im Gegensatz zum Matrixverfahren zunächst die Anfangsaktivitäten und nachfolgend die beigeordneten Unsicherheiten. Der Zusammenhang $\mathbf{a}_t = \mathbf{F} \cdot \mathbf{a}_0$ stellt ein Gleichungssystem mit einer sogenannten linken (unteren) Dreiecksmatrix $\mathbf{F}$ dar. Der Literatur [13: Kapitel 3.4] zufolge werden die Elemente des gesuchten Vektors $\mathbf{a}_0$ mittels eines rekursiven Schemas („Vorwärts-Lösung“) berechnet, das in Gleichung (14) angegeben wird.

$$\begin{aligned} k = 1: \quad a_{0;1} &= \frac{a_{t;1}}{f_{1,1}} \\ k > 1: \quad a_{0;k} &= \frac{1}{f_{k,k}} \cdot \left[a_{t;k} - \sum_{j=1}^{k-1} (f_{k,j} \cdot a_{0;j}) \right] \end{aligned} \quad (14)$$

Die Berechnung beginnt beim ersten Glied der Zerfallsreihe ($k = 1$). Für die weiteren Glieder ($k > 1$) wird $A_k(0)$ mit einer Rekursionsformel aus den zuvor erhaltenen Werten $A_j(0)$ berechnet.

Anmerkung:

Die in Gleichung (9) mit $A_{n+1}(t)$ eingeführte Ergänzung um ein anderes Radionuklid bedeutet, dass dafür in Gleichung (13) die abzuziehende Summe über j gleich null ist. Dies führt in Gleichung (13) daher nicht zu Verknüpfungen mit den Aktivitäten der Zerfallsreihe.

Zur Vereinfachung der Unsicherheitsfortpflanzung wird unterstellt, dass die wesentlichen Unsicherheitsbeiträge auf die durch Messungen bestimmten Komponenten des Vektors $\mathbf{a}_t$ zurückgehen. Die Komponenten $a_{0,k} \equiv A_k(0)$ sind lineare Funktionen der Komponenten von $a_{t,k} \equiv A_k(t)$. Für eine Zerfallsreihe mit drei Gliedern gilt nach Gleichung (15):

$$\begin{aligned} A_1(0) &= \left\{ \frac{1}{f_{1,1}} \right\} \cdot A_1(t) \\ A_2(0) &= \left\{ \frac{1}{f_{2,2}} \right\} \cdot A_2(t) + \left\{ -\frac{f_{2,1}}{f_{2,2} \cdot f_{1,1}} \right\} \cdot A_1(t) \\ A_3(0) &= \left\{ \frac{1}{f_{3,3}} \right\} \cdot A_3(t) + \left\{ -\frac{f_{3,2}}{f_{3,3} \cdot f_{2,2}} \right\} \cdot A_2(t) + \left\{ \frac{f_{3,2} \cdot f_{2,1}}{f_{2,2} \cdot f_{1,1} \cdot f_{3,3}} - \frac{f_{3,1}}{f_{3,3} \cdot f_{1,1}} \right\} \cdot A_1(t) \end{aligned} \quad (15)$$

Mit der Einführung von Koeffizienten für die Ausdrücke in den geschweiften Klammern gilt:

$$A_k(0) = \sum_{i=1}^k d_{k,i} \cdot A_i(t) \quad (16)$$

Die Herleitung der Koeffizienten $d_{k,i}$ erfordert bei der manuellen Berechnung von mehr als drei Zerfallsgliedern einigen Aufwand. Die Koeffizienten können alternativ als Matrix aus der Gleichung (12) entnommen werden, wobei gilt:

$$\mathbf{D} = \mathbf{U}_{a_0} \cdot \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{U}_{a_t}^{-1} \quad (17)$$

Diese Ableitungsmatrix $\mathbf{D}$ ist wie $\mathbf{F}$ eine untere Dreiecksmatrix, wobei die Zuordnungen gemäß Gleichung (18) erfolgen:

$$\begin{pmatrix} A_1(0) \\ A_2(0) \\ \vdots \\ A_n(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{1,1} & 0 & 0 & 0 \\ d_{2,1} & d_{2,2} & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ d_{n,1} & d_{n,2} & \cdots & d_{n,n} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \\ \vdots \\ A_n(t) \end{pmatrix} \quad (18)$$

Damit wird für die Unsicherheitsfortpflanzung Gleichung (19) erhalten:

$$u^2(A_k(0)) = \sum_{i=1}^k d_{ki}^2 \cdot u^2(A_i(t)) \quad (19)$$

Die Anwendung von Gleichung (19) wird beispielhaft für die Zerfallsreihe Pb-210/Bi-210/Po-210 betrachtet. Die Halbwertszeiten in der Zerfallskette sind in Tabelle 3 gelistet:

Tab. 3: Halbwertszeiten der Radionuklide Pb-210, Bi-210, Po-210 nach [14]

Radionuklid	Halbwertszeit in d
Pb-210	8119,51
Bi-210	5,012
Po-210	138,38

Nach einer Wartezeit t_A , die das Gleichgewicht von Pb-210 und Bi-210 sicherstellt, erfolgen Messungen der Aktivitäten $A_i(t)$ von Bi-210 und Po-210. Für die Rückrechnung der dreigliedrigen Zerfallsreihe auf den Zeitpunkt der Probeentnahme nach Gleichung (15) zeigt die Abbildung 1 die für $t = 0$ erhaltenen relativen Unsicherheiten $u_{\text{rel}}(A_i(0))$ als Funktion der Wartezeit t_A .

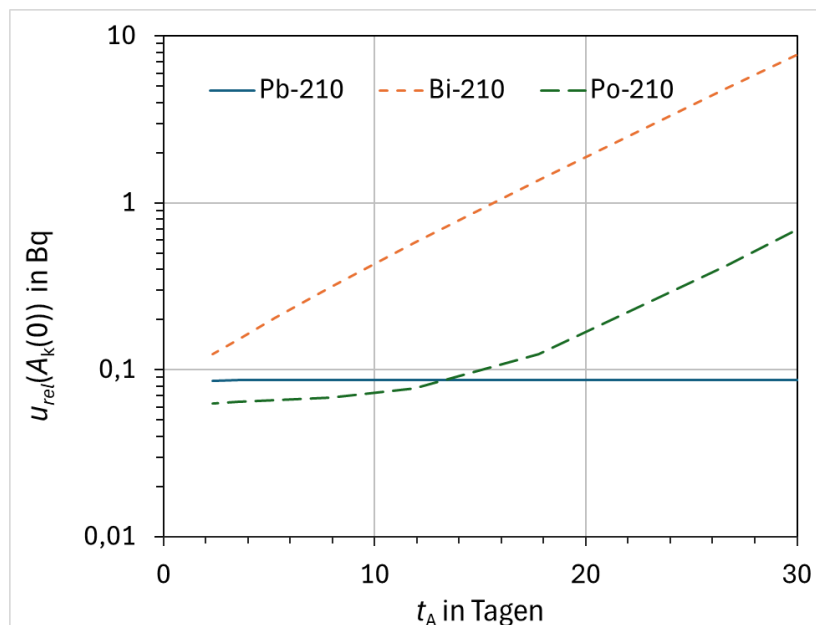


Abb. 1: Abhängigkeit der relativen Unsicherheiten $u_{\text{rel}}(A_k(0))$ der von t_A bis $t = 0$ rückgerechneten Aktivitäten; die Anfangsunsicherheiten wurden hierbei für alle t_A konstant gehalten.

Abbildung 1 zeigt speziell für die Unsicherheit $u_{\text{rel}}(A_{\text{Bi-210}}(0))$ eine sehr deutliche Zunahme in Bezug auf die Wartezeit t_A . Dies ist zu erwarten, da die Halbwertszeit von Bi-210 sowohl gegenüber der Halbwertszeit von Pb-210 als auch relativ zur Wartezeit t_A sehr klein ist. Für Po-210 deutet sich eine ähnliche Zunahme an, die aber aufgrund seiner Halbwertszeit deutlich später beginnt.

Anmerkung:

Diese Erhöhung der Unsicherheiten kann als „intrinsischer Beitrag der Rückrechnung der Zerfallsreihe“ zur Unsicherheit der Aktivitäten auf $t = 0$ angesehen werden.

Der in Gleichung (19) enthaltene Term $u^2(A_i(t))$ wird auf die Unsicherheiten der gemessenen Eingangsgrößen $x_j(t)$ zurückgeführt, wie Gleichung (20) verdeutlicht.

$$u^2(A_k(0)) = \sum_{i=1}^k d_{k,i}^2 \cdot \sum_j \left(\frac{\partial A_i(t)}{\partial x_j} \right)^2 \cdot u^2(x_j(t)) \quad (20)$$

Die partielle Ableitung in der Klammer ist der Sensitivitätskoeffizient der Unsicherheitsfortpflanzung bezüglich $x_j(t)$. Die Umstellung der Summanden entsprechend Gleichung (21) zeigt, dass der Sensitivitätskoeffizient als Produkt mit $d_{k,i}$ auftritt.

$$u^2(A_k(0)) = \sum_j u^2(x_j(t)) \cdot \sum_{i=1}^k \left(d_{k,i} \cdot \frac{\partial A_i(t)}{\partial x_j} \right)^2 \quad (21)$$

Diese Gleichung begründet die in Abbildung 1 gezeigte mögliche Erhöhung der Messunsicherheit durch lange Wartezeiten.

4.4 Äquivalenz der Unsicherheitsberechnungen

Aus der analytischen Unsicherheitsfortpflanzung entsprechend Gleichung (15) werden die Quadrate der Unsicherheiten mit Gleichung (22) berechnet.

$$\begin{aligned} u^2(A_1(0)) &= \frac{1}{f_{1,1}^2} \cdot u^2(A_1(t)) \\ u^2(A_2(0)) &= \frac{1}{f_{2,2}^2} \cdot \left[u^2(A_2(t)) + \frac{f_{2,1}^2}{f_{1,1}^2} \cdot u^2(A_1(t)) \right] \\ u^2(A_3(0)) &= \frac{1}{f_{3,3}^2} \cdot \left\{ u^2(A_3(t)) + \frac{f_{3,2}^2}{f_{2,2}^2} \cdot u^2(A_2(t)) + \left[\frac{f_{3,2} \cdot f_{2,1}}{f_{1,1} \cdot f_{2,2}} - \frac{f_{3,1}}{f_{1,1}} \right]^2 \cdot u^2(A_1(t)) \right\} \end{aligned} \quad (22)$$

Die Unsicherheiten aus dem Rekursionsverfahren nach Abschnitt 4.3 sind identisch mit den Unsicherheiten aus dem Matrixverfahren nach Abschnitt 4.2. Dieser Sachverhalt kann mit einer symbolisch arbeitenden, mathematischen Software überprüft werden.

4.5 Bezug der Aktivität zur interessierenden Messgröße

Die interessierende Messgröße, d. h. eine bezogene Aktivität a_r , ist im Allgemeinen nicht mit den in den Bateman-Gleichungen verwendeten Aktivitäten $A_i(t) = \lambda_i \cdot N_i(t)$ identisch. Zur Berechnung der Messgröße muss der entsprechende Zusammenhang über den Kalibrierfaktor, der aus zwei Faktoren zusammengesetzt ist, gemäß Gleichung (23) hergestellt werden.

$$a_{r,i} = \varphi_{r,i} \cdot R_{r,i} = \varphi_p \cdot \varphi_i \cdot R_{r,i} = \varphi_p \cdot \frac{1}{\varepsilon_i \cdot p_i \cdot \eta_i} \cdot R_{r,i} = \varphi_p \cdot A_i \quad (23)$$

Dabei bedeuten:

- i Index des Radionuklids in der Zerfallsreihe;
- p_i nuklidbezogene Emissionsintensität;
- $R_{r,i}$ Zählrate des betrachteten Radionuklids r , in s^{-1} ;
- ε_i nuklidbezogene Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors, in $Bq \cdot s^{-1}$;
- η_i elementbezogene, chemische Ausbeute;
- φ_i nuklidbezogener Kalibrierfaktor für nuklidspezifische Größen;
- φ_p probenbezogener Kalibrierfaktor für Größen wie Masse, Volumen oder Fläche; er ist für alle i gleich.

Die Kalibrierfaktoren dürfen keine Zerfallskorrekturen enthalten, da diese bereits Bestandteil der Elemente der $\mathbf{F}$ -Matrix sind. Entsprechend lässt sich der Vektor $\mathbf{a}_{m,t}$ mit Gleichung (24) beschreiben:

$$\mathbf{a}_{m,t} = \begin{pmatrix} a_{m,1}(t) \\ a_{m,2}(t) \\ a_{m,3}(t) \\ a_{m,4}(t) \end{pmatrix} = \varphi_p \cdot \begin{pmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \\ A_3(t) \\ A_4(t) \end{pmatrix} = \varphi_p \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{a}_0 = \varphi_p \cdot \mathbf{F} \cdot \frac{1}{\varphi_p} \cdot \mathbf{a}_{m,0} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{a}_{m,0} \quad (24)$$

Dieses Ergebnis bedeutet, dass die Matrix $\mathbf{F}$ den Zusammenhang sowohl zwischen $\mathbf{a}_t$ und $\mathbf{a}_0$ als auch zwischen $\mathbf{a}_{m,t}$ und $\mathbf{a}_{m,0}$ definiert. Daher gelten die Rekursionsformeln aus Abschnitt 4.3 ebenso für $\mathbf{a}_{m,t}$ und $\mathbf{a}_{m,0}$.

4.6 Einschränkungen bei sehr kleinen Halbwertszeiten

Das Verfahren zur Berechnung von $\mathbf{a}_0$ ist durch die Randbedingung begrenzt, dass kein Wert in der Diagonalen der Matrix $\mathbf{F}$ nahezu null werden darf, weil die Invertierung des Matrixausdrucks in Gleichung (11) oder des Ausdrucks $(\mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F})$ oder dem Inversen davon zu einem numerischen Problem führen kann. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn die Halbwertszeit eines Folgenuklids mindestens um etwa das $1 \cdot 10^{-4}$ -fache kleiner als die Halbwertszeit des Ausgangsnuklids ist.

Um dennoch die Verfahren aus den Abschnitten 4.2 und 4.3 nutzen zu können, besteht die Möglichkeit, dieses kurzlebige Radionuklid formal aus der Reihe zu entfernen [15].

Anmerkung:

Diese Streichung ist jedoch nicht zulässig, wenn dieses Radionuklid anderweitig, z. B. für eine Dosisabschätzung, von Interesse ist. Wird das Radionuklid i entfernt, ist das Verzweungsverhältnis des Vorgängernuklids $(i-1)$ noch mit dem des Radionuklids i zu multiplizieren.

Ein typisches Beispiel ist die Zerfallsreihe Pb-210/Bi-210/Po-210. In Tabelle 4 sind die Aktivitäten dieser Radionuklide mit den beigeordneten Unsicherheiten aus den Vektoren $\mathbf{a}_0$ bzw. $\mathbf{a}_t$ zeilenweise ausgelesen. Dabei gehören die angenommenen Werte $A_k(0)$ zum Vektor $\mathbf{a}_0$ bei $t = 0$ (in Zeile 1). Sie werden mit der $\mathbf{F}$ -Matrix in die Werte $A_k(t_A)$ bei $t_A = 60$ d überführt (in Zeile 2). Letzteren werden relative Messunsicherheiten von 3 % zugeordnet. Nach Abschnitt 4.2 erfolgt damit die Rückrechnung auf $t = 0$ nach den Gleichungen (11) und (12). Als Ergebnis werden die Werte $A'_k(0)$ in der dritten und die Unsicherheiten $u(A'_k(0))$ in der vierten Zeile erhalten. In der linken Spalte wird die vollständige Zerfallsreihe und in der rechten die um Bi-210 gekürzte Zerfallsreihe gelistet.

Tab. 4: Vergleich der Werte und Unsicherheiten der vollständigen und der gekürzten Zerfallsreihe; $A'_k(0)$ sind die rückgerechneten Aktivitäten; t_A gleich 60 Tage.

Drei Glieder: Pb-210, Bi-210, Po-210		Zwei Glieder: Pb-210, Po-210	
$A_k(0)$	= (25,974, 26,272, 7,9654) mBq	$A_k(0)$	= (25,974, 7,9654) mBq
$A_k(t_A)$	= (25,841, 25,857, 12,634) mBq	$A_k(t_A)$	= (25,841, 12,622) mBq
$A'_k(0)$	= (25,974, 26,272, 7,9654) mBq	$A'_k(0)$	= (25,974, 7,9654) mBq
$u(A'_k(0))$	= (0,7792, 4404,2, 165,3) mBq	$u(A'_k(0))$	= (0,7792, 0,5795) mBq

In Tabelle 4 stimmen die rückgerechneten Aktivitäten mit den eingangs angenommenen Werten sowohl bei der vollständigen als auch bei der gekürzten Zerfallsreihe überein. Die dazugehörigen Unsicherheiten für die beiden Folgenuklide Bi-210 und Po-210 sind in der vollständigen Zerfallsreihe, wie Abbildung 1 im Abschnitt 4.3 zeigt, erheblich überhöht. In der gekürzten Zerfallsreihe ist der Wert für die Unsicherheit $u(A'_k(0))$ für $t = 0$ für Po-210 wesentlich realistischer; er ist um fast 300-fach kleiner. Es ist ersichtlich, dass die Streichung von Bi-210 trotz des Halbwertszeitenverhältnisses $t_{\text{Bi-210}}$ zu $t_{\text{Pb-210}}$ von $6,74 \cdot 10^{-4}$ zu einem plausiblen Ergebnis führt.

4.7 Erkennungs- und Nachweisgrenzen der ermittelten Anfangsaktivitäten

Die im Allgemeinen Kapitel CHAGR-ISO-01 dieser Messanleitungen beschriebenen Verfahren zur Ermittlung von Erkennungs- und Nachweisgrenzen sind auch bei der Betrachtung von Zerfallsreihen anwendbar [12: Abschnitt 5]. Der Unterschied zwischen der Ermittlung der Erkennungs- und Nachweisgrenzen von Einzelnukliden und Radionukliden in Zerfallsreihen liegt in der Verwendung des Kalibrierfaktors und wird am Beispiel der Zerfallsreihe Pb-210/Bi-210/Po-210 erläutert.

Aus den Messungen der Nettozählraten von Bi-210 ($R_{n,2}$) und Po-210 ($R_{n,3}$) soll die Anfangsaktivität $A_1(0)$ von Pb-210 bestimmt werden. Der Zusammenhang zwischen der Aktivität der Ergebnisgröße und der Nettozählrate für ein Einzelnuklid ist nicht mehr durch die Beziehung $A_1(0) = \varphi \cdot R_n$ gegeben, sondern entspricht jetzt der Beziehung $A_1(0) = \varphi_2 \cdot R_{n,2} + \varphi_3 \cdot R_{n,3}$. Beide Beziehungen sind nicht miteinander kompatibel, da im zweiten Fall die Nettozählraten von Folgenukliden verwendet werden und damit die Kalibrierfaktoren unterschiedliche Bedeutung haben.

Für die Berechnung von Erkennungs- und Nachweisgrenze wird bei Einzelnukliden aus angenommenen Werten $\tilde{A}$ die Nettozählrate $\tilde{R}_n$ durch $\tilde{R}_n = \tilde{A}/\varphi$ bestimmt, um daraus mit der Standardunsicherheit $u(\tilde{R}_n)$ die besagten Grenzen zu ermitteln. Bei Zerfallsreihen wird ein angenommener Wert $\tilde{A}$ der Ergebnisgröße nach Gleichung (25) aus deren primärem Wert $A_1(0)$ durch Multiplikation mit einem Faktor $\tilde{q}$ modifiziert:

$$\tilde{A} = \tilde{q} \cdot A_1(0) = \varphi_2 \cdot (R_{n,2} \cdot \tilde{q}) + \varphi_3 \cdot (R_{n,3} \cdot \tilde{q}) = \varphi_2 \cdot \tilde{R}_{n,2} + \varphi_3 \cdot \tilde{R}_{n,3} \quad (25)$$

Die modifizierten Werte $\tilde{R}_{n,k}$ ($k = 2, 3$) führen zu modifizierten Werten $\tilde{R}_{b,k} = \tilde{R}_{n,k} + R_{0,k}$ und Unsicherheiten $u^2(\tilde{R}_{b,k}) = \tilde{R}_{b,k}/t_b$ der Bruttozählraten, mit denen die Unsicherheit $u(\tilde{A})$ berechnet wird. Dies repräsentiert einen Iterationsschritt in der Nachweisgrenzberechnung.

Auf rein analytischem Wege sind die beiden „Kalibrierfaktoren“ φ_2 und φ_3 nicht immer einfach zu berechnen, da in ihnen auch Elemente der F -Matrix enthalten sind. Allgemein können sie numerisch als partielle Ableitungen der Ergebnisgröße nach den Nettozählraten $R_{n,k}$ berechnet werden: $\varphi_k = \partial A_1(0)/\partial R_{n,k}$.

5 Vertiefende Betrachtungen zu Zählraten, Abtrennraten und Mittelungen

5.1 Übergang von Aktivitäten zu Zählraten

5.1.1 Detektion ohne Interferenzen zwischen den Radionukliden

Bei Messungen, bei denen zwischen den einzelnen Zählraten der zu bestimmenden Radionuklidaktivitäten Interferenzen ausgeschlossen werden können, kann die Matrixgleichung (7) so abgeändert werden, dass anstelle des Vektors $\mathbf{a}_t$ auf der linken Seite der Gleichung der Vektor $\mathbf{R}(t)$ der Nettozählraten $R_{n,n}$ der n Glieder der Zerfallsreihe steht. Dies gelingt im ersten Schritt durch die Gleichung (26):

$$\mathbf{a}_t = \begin{pmatrix} f_{1,1} & 0 & 0 & 0 \\ f_{2,1} & f_{2,2} & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ f_{n,1} & f_{n,2} & \cdots & f_{n,n} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A_1(0) \\ A_2(0) \\ \vdots \\ A_n(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varphi_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varphi_2 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \varphi_n \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} R_{n,1} \\ R_{n,2} \\ \vdots \\ R_{n,n} \end{pmatrix} \quad (26)$$

Durch Division mit der diagonalen Matrix φ der Kalibrierfaktoren werden im zweiten Schritt die Zählraten nach Gleichung (27) erhalten:

$$\begin{pmatrix} R_{n,1} \\ R_{n,2} \\ \vdots \\ R_{n,n} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{f_{1,1}}{\varphi_1} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{f_{2,1}}{\varphi_2} & \frac{f_{2,2}}{\varphi_2} & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{f_{n,1}}{\varphi_n} & \frac{f_{n,2}}{\varphi_n} & \dots & \frac{f_{n,n}}{\varphi_n} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A_1(0) \\ A_2(0) \\ \vdots \\ A_n(0) \end{pmatrix} \quad (27)$$

Die Einzelmessungen der Zählraten können zu unterschiedlichen Zeitpunkten beginnen und sich über unterschiedlich lange Messdauern t_m erstrecken. Da sich alle Elemente $f_{i,j}$ der Matrix $\mathbf{F}$ auf ein- und denselben Zeitpunkt t beziehen, muss jeder Kalibrierfaktor φ_i in den Gleichungen (26) und (27) auf diesen Zeitpunkt t korrigiert werden. Dies geschieht durch die Erweiterung um eine Zerfallskorrektur $f_{i,F}$.

Anmerkung:

Da die Zählraten aller Radionuklide bei gammaspektrometrischen Messungen simultan erfasst werden, ist diese Zerfallskorrektur nicht erforderlich.

Damit sind die diagonalen Werte der Matrix in Gleichung (27) mit insgesamt nicht vernachlässigbaren Unsicherheiten behaftet. Dies erschwert die Berechnung der Unsicherheit von $\mathbf{a}_0$ und erfordert die Anwendung von Gleichung (13) mit dem zusätzlichen Term $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{U}_p \cdot \mathbf{Q}^T$ für die Unsicherheitsfortpflanzung.

5.1.2 Detektion mit Interferenzen zwischen den Radionukliden

Bei Messungen, bei denen zwischen den einzelnen Zählraten der zu bestimmenden Radionuklidaktivitäten Interferenzen auftreten können, werden diese durch eine weitere Matrix berücksichtigt. Dieser Fall tritt beispielsweise ein, wenn die Aktivitäten von Sr-89 und Sr-90 mit einem Flüssigkeitsszintillationsspektrometer (en. *liquid scintillation counter*, *LSC*) gleichzeitig in mehreren Energiefenstern gemessen werden. In diese Energiefenster tragen die beteiligten Radionuklide, Sr-89, Sr-90 und dessen Folgenuklid Y-90, zu unterschiedlichen Anteilen bei. Die Nachweiswahrscheinlichkeiten der Radionuklide in den festgelegten Energiefenstern werden in einer Effizienzmatrix $\mathbf{E}$ zusammengefasst [16]. In Gleichung (28) ist beispielhaft die Effizienzmatrix $\mathbf{E}$ für die Analyten Sr-90, Y-90 und Sr-89 sowie für den Ausbeutetracer Sr-85, die in drei Energiefenstern gemessen wurden, gezeigt.

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{1,1} & \varepsilon_{1,2} & \varepsilon_{1,3} & \varepsilon_{1,4} \\ \varepsilon_{2,1} & \varepsilon_{2,2} & \varepsilon_{2,3} & \varepsilon_{2,4} \\ \varepsilon_{3,1} & \varepsilon_{3,2} & \varepsilon_{3,3} & \varepsilon_{3,4} \end{pmatrix} \quad (28)$$

Die im Vergleich zu Gleichung (26) jetzt nicht-diagonale Matrix ist so aufgebaut, dass deren Zeilen den Energiefenstern und die Spalten den Radionukliden entsprechen. Die Nachweiswahrscheinlichkeiten werden mit $\varepsilon_{i,k}$ bezeichnet, die Indices i bzw. k zählen die Fenster bzw. die Radionuklide ab.

Diese $\mathbf{E}$ -Matrix kann mit der $\mathbf{F}$ -Matrix für die Berechnung des Abklingverhaltens einer radioaktiven Zerfallsreihe durch Multiplikation kombiniert werden. Das Produkt $\mathbf{E} \cdot \mathbf{F}$ erlaubt es, aus dem Vektor $\mathbf{a}_0$ der Anfangsaktivitäten nach Ablauf einer Zeit t den Vektor $\mathbf{R}_n(t > 0)$ messbarer Nettozählraten zu ermitteln.

$$\mathbf{R}_n(t > 0) = (\mathbf{E} \cdot \mathbf{F}) \cdot \mathbf{a}_0 = \mathbf{E} \cdot (\mathbf{F} \cdot \mathbf{a}_0) \quad (29)$$

Anmerkung:

In Gleichung (29) ist eine Umstellung in die Form $\mathbf{F} \cdot (\mathbf{E} \cdot \mathbf{a}_0)$ nicht zulässig, weil $\mathbf{E} \cdot \mathbf{a}_0$ Zählraten liefert, auf die die Abklingmatrix $\mathbf{F}$ nicht angewendet werden darf.

Für eine Sr-89/Sr-90-Analyse unter Verwendung des Ausbeutetracers Sr-85 wird die $\mathbf{F}$ -Matrix nach Gleichung (30) beschrieben:

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} F_{1,1} & 0 & 0 & 0 \\ F_{2,1} & F_{2,2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & F_{3,3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & F_{4,4} \end{pmatrix} \quad (30)$$

Für die Elemente der Matrix $\mathbf{F}$ gelten die vereinfachten Gleichungen (31) bis (35):

$$F_{1,1} = e^{-\lambda_{\text{Sr-90}} \cdot t} \quad (31)$$

$$F_{2,1} = \frac{\lambda_{\text{Y-90}}}{\lambda_{\text{Y-90}} - \lambda_{\text{Sr-90}}} \cdot (e^{-\lambda_{\text{Y-90}} \cdot t} - e^{-\lambda_{\text{Sr-90}} \cdot t}) \quad (32)$$

$$F_{2,2} = e^{-\lambda_{\text{Y-90}} \cdot t} \quad (33)$$

$$F_{3,3} = e^{-\lambda_{\text{Sr-89}} \cdot t} \quad (34)$$

$$F_{4,4} = e^{-\lambda_{\text{Sr-85}} \cdot t} \quad (35)$$

Am Beginn der Analyse erfolgt eine Y-Abtrennung mit $\mathbf{a}_{\text{sep}}$ als Aktivitätenvektor für diesen Bezugszeitpunkt; dies bedeutet für Y-90 $\mathbf{a}_{\text{sep},2} = 0$. Damit können die Matrixspalte mit den Elementen $(\varepsilon_{i,2} \cdot F_{2,2})$ und die zweite Komponente von $\mathbf{a}_{\text{sep}}$ gestrichen werden und es folgt die Gleichung (36):

$$\begin{pmatrix} R_{n,1} \\ R_{n,2} \\ R_{n,3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (\varepsilon_{1,1} \cdot F_{1,1} + \varepsilon_{1,2} \cdot F_{2,1}) & (\varepsilon_{1,3} \cdot F_{3,3}) & (\varepsilon_{1,4} \cdot F_{4,4}) \\ (\varepsilon_{2,1} \cdot F_{1,1} + \varepsilon_{2,2} \cdot F_{2,2}) & (\varepsilon_{2,3} \cdot F_{3,3}) & (\varepsilon_{2,4} \cdot F_{4,4}) \\ (\varepsilon_{3,1} \cdot F_{1,1} + \varepsilon_{3,2} \cdot F_{2,2}) & (\varepsilon_{3,3} \cdot F_{3,3}) & (\varepsilon_{3,4} \cdot F_{4,4}) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_{\text{sep},1} \\ a_{\text{sep},3} \\ a_{\text{sep},4} \end{pmatrix} \quad (36)$$

Anmerkung:

In einer Auswertung ähnlicher Gleichungen mit der Software UncertRadio [17] sind vom Anwender neun Formeln x_1 bis x_9 vorzugeben. Diese neun Formelelemente können mit den neun Elementen des Matrixprodukts $\mathbf{E} \cdot \mathbf{F}$ wie folgt identifiziert werden:

$$\begin{pmatrix} R_{n,1} \\ R_{n,2} \\ R_{n,3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1 & x_2 & x_3 \\ x_4 & x_5 & x_6 \\ x_7 & x_8 & x_9 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_{\text{sep},1} \\ a_{\text{sep},2} \\ a_{\text{sep},3} \end{pmatrix}$$

5.2 Berücksichtigung von Abtrennraten

Abtrennraten v_i müssen berücksichtigt werden, wenn Prozesse das Zeitverhalten in der Zerfallsreihe mit n Gliedern durch selektive Abtrennung eines oder mehrerer Radionuklide der Zerfallsreihe beeinflussen. Dies können chemische Abtrennraten bei Analyseverfahren, z. B. die Elektrodeposition von Po-210 auf einem Nickelplättchen, oder Exhalationsraten bei Edelgasen sein [18]. Die Abtrennraten sind bei den Zerfallskonstanten λ_i , die in der Diagonalen der Matrix $\mathbf{F}$ vorkommen, additiv durch $(\lambda_i + v_i)$ zu berücksichtigen (siehe Abschnitt 3.1 und Gleichung (A1) in Anhang A). Gleichung (37) beschreibt die stärkere zeitliche Abnahme der Aktivität des betrachteten Radionuklids A_i .

$$\frac{dA_i(t)}{dt} = \lambda_i \cdot A_{i-1}(t) - (\lambda_i + v_i) \cdot A_i(t) \quad (37)$$

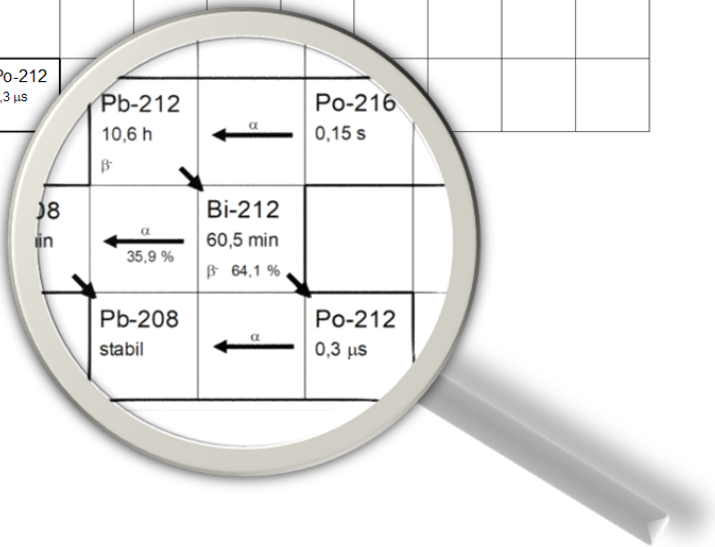
Ist das abgetrennte Radionuklid von Interesse, wird dessen Zeitverhalten in seinem neuen Kompartiment durch eine zusätzliche Differentialgleichung entsprechend Gleichung (38) beschrieben.

$$\frac{dA_{n+1}(t)}{dt} = v_i \cdot A_i(t) - \lambda_{n+1} \cdot A_{n+1}(t) \quad (38)$$

5.3 Mittelung über die Messdauer bei einer Zerfallsreihe

Das Abklingen der Aktivität eines Radionuklids, das kein Teil einer Zerfallsreihe ist, wird mit dem Korrektionsfaktor f_3 nach Gleichung (5) berücksichtigt. Dafür wird über eine einzelne Exponentialfunktion integriert und durch die Messdauer dividiert. Bei einer Zerfallsreihe hingegen wird das Abklingen der Aktivitäten ihrer einzelnen Glieder während der Messung über eine $\mathbf{F}$ -Matrix erfasst, die die Exponentialfunktionen aller Glieder enthält. Darin befinden sich die Exponentialfunktionen sowohl in als auch außerhalb der Diagonalen. Die Berechnung der $\mathbf{F}$ -Matrix erfolgt in zwei Schritten: Es werden zunächst die Korrektionsfaktoren in der Diagonalen berechnet und anschließend in den nicht-diagonalen Elementen weiterverwendet. Für detaillierte Informationen wird auf Anhang A verwiesen.

A.1 Allgemeines



A.2 Bateman-Gleichungen in Matrix-Schreibweise

In dem gewählten Beispiel wird eine Anzahl von vier Gliedern ($n = 4$) verwendet. In den Gleichungen (A1) bzw. (A2) werden die auf Atomanzahlen bzw. auf Aktivitäten bezogenen Formen der Bateman-Gleichungen (Tabelle 1 in Abschnitt 3.1) in eine matrixkonforme Schreibweise transferiert. In den beiden Matrizen sind die Paare der Lambdawerte einer Differentialgleichung zeilenweise horizontal angeordnet.

$$\frac{d}{dt}N_i = \lambda_{i-1} \cdot N_{i-1} - \lambda_i \cdot N_i$$

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} N_1(t) \\ N_2(t) \\ N_3(t) \\ N_4(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\lambda_1 & 0 & 0 & 0 \\ \lambda_1 & -\lambda_2 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & -\lambda_3 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 & -\lambda_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_1(t) \\ N_2(t) \\ N_3(t) \\ N_4(t) \end{pmatrix} \quad (\text{A1})$$

$$\frac{d}{dt}A_i = \lambda_i \cdot A_{i-1} - \lambda_i \cdot A_i$$

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \\ A_3(t) \\ A_4(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\lambda_1 & 0 & 0 & 0 \\ \lambda_2 & -\lambda_2 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_3 & -\lambda_3 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_4 & -\lambda_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \\ A_3(t) \\ A_4(t) \end{pmatrix} \quad (\text{A2})$$

A.3 Lösung der Differentialgleichung

Für die Lösung der Differentialgleichungen werden Elemente $b_{i,j}$ definiert, wobei die Zerfallskonstanten λ mit den jeweiligen Verzweigungswahrscheinlichkeiten $z_{j,i}$ (mit $j < i$) gewichtet werden. Dabei gelten in Gleichung (A3):

$$\begin{aligned} \text{für Atomanzahlen:} \quad & b_{i,j} = z_{j,i} \cdot \lambda_j \\ \text{für Aktivitäten:} \quad & b_{i,j} = z_{j,i} \cdot \lambda_i \\ \text{und} \quad & b_{i,i} = -\lambda_i \end{aligned} \quad \text{mit} \quad \sum_{i=j+1}^n z_{j,i} = 1 \quad (\text{A3})$$

Es ist zu beachten, dass sich die Reihenfolge der Indizes der b - und der z -Komponenten unterscheidet. Im Folgenden wird nur die Differentialgleichung für Aktivitäten betrachtet.

Mit den Elementen aus Gleichung (A3) wird die Matrix aus Gleichung (A2) zur Matrix **B** erweitert (vergleiche Anhang C.2):

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \mathbf{a}(t) &= \mathbf{B} \cdot \mathbf{a}(t) \\
\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \\ A_3(t) \\ A_4(t) \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} b_{1,1} & 0 & 0 & 0 \\ b_{2,1} & b_{2,2} & 0 & 0 \\ b_{3,1} & b_{3,2} & b_{3,3} & 0 \\ b_{4,1} & b_{4,2} & b_{4,3} & b_{4,4} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \\ A_3(t) \\ A_4(t) \end{pmatrix} = \\
&= \begin{pmatrix} -\lambda_1 & 0 & 0 & 0 \\ z_{1,2} \cdot \lambda_2 & -\lambda_2 & 0 & 0 \\ z_{1,3} \cdot \lambda_3 & z_{2,3} \cdot \lambda_3 & -\lambda_3 & 0 \\ z_{1,4} \cdot \lambda_4 & z_{2,4} \cdot \lambda_4 & z_{3,4} \cdot \lambda_4 & -\lambda_4 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \\ A_3(t) \\ A_4(t) \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{A4}$$

Diese Differentialgleichung wird durch Einführung einer Matrix-Exponentialfunktion und des Vektors $\mathbf{a}(0)$ der Startwerte der Aktivitäten wie folgt gelöst:

$$\mathbf{a}(t) = e^{\mathbf{B} \cdot t} \cdot \mathbf{a}(0) \quad \text{mit} \quad e^{\mathbf{B} \cdot t} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \mathbf{B}^k t^k \tag{A5}$$

A.4 Vereinfachte Lösung durch Einführung einer $\mathbf{F}$ -Matrix

Die Lösung der Gleichung (A5) ist rechenaufwändig. Wie in der Literatur [5] gezeigt wird, kann stattdessen Gleichung (A6) mit der $\mathbf{F}$ -Matrix verwendet werden. Diese ersetzt die Reihenentwicklung der Matrix-Exponentialfunktion $e^{\mathbf{B} \cdot t}$ und ähnelt in ihrer Form der Matrix $\mathbf{B}$. Durch Multiplikation von $\mathbf{F}$ und $\mathbf{a}(0)$ wird der gesuchte Vektor $\mathbf{a}(t)$ berechnet.

$$\begin{aligned}
\mathbf{a}(t) &= \mathbf{F} \cdot \mathbf{a}(0) \\
\begin{pmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \\ \vdots \\ A_n(t) \end{pmatrix} &= \mathbf{F} \cdot \begin{pmatrix} A_1(0) \\ A_2(0) \\ \vdots \\ A_n(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_{1,1} & 0 & \cdots & 0 \\ f_{2,1} & f_{2,2} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ f_{n,1} & f_{n,2} & \cdots & f_{n,n} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A_1(0) \\ A_2(0) \\ \vdots \\ A_n(0) \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{A6}$$

Die Elemente $f_{i,j}$ (mit $j < i$) stellen Funktionen dar [5]:

$$f_{i,j} = \frac{1}{b_{i,i} - b_{j,j}} \cdot \left\{ b_{i,j} \cdot (f_{i,i} - f_{j,j}) + \sum_{k=j+1}^{i-1} (f_{i,k} \cdot b_{k,j} - b_{i,k} \cdot f_{k,j}) \right\} \tag{A7}$$

Die Elemente $b_{i,j}$ sind der Gleichung (A4) zu entnehmen; für die Funktionen $f_{i,i}$ (mit $i = 1, \dots, n$ und $j = i$) gilt:

$$\text{ohne Korrektur des Zerfalls während der Messung: } f_{i,i} = e^{-\lambda_i \cdot t} \tag{A8}$$

$$\text{mit Korrektur des Zerfalls während der Messung: } f_{i,i} = f_d(\lambda_i) \tag{A9}$$

Es ist zu beachten:

- Die Zeitabhängigkeit ist in den diagonalen Elementen $f_{i,i}$ direkt erkennbar. Durch die Gleichung (A7) tritt diese Zeitabhängigkeit aber auch in den nicht-diagonalen Elementen $f_{i,j}$ auf.
- Alle Elemente der Matrix F werden über die Messdauer t_m integriert, wenn Gleichung (A9) für die diagonalen Elemente verwendet wird.

Anmerkung:

Für t bzw. t_m müssen in der gesamten Matrix jeweils dieselben Werte eingesetzt werden. Wird ein veränderter Wert für t bzw. t_m verwendet, muss die gesamte Matrix neu berechnet werden.

Für die Berechnung von $f_{i,j}$ nach Gleichung (A7) ist beispielsweise das Codeschema aus Abbildung A2 geeignet [5], wobei in der ersten Zeile für $f_{i,i}$ Gleichung (A8) bzw. Gleichung (A9) eingesetzt wird:

```

For i=1:n {  $f_{i,i} = e^{-\lambda_i \cdot t}$  }
For p=1:(n-1) {
  For j=1:(n-p) {
     $i = j + p$ 
     $s = b_{j+p,j} \cdot (f_{i,i} - f_{j,j})$ 
    For k=(j+1):(i-1) {  $s = s + b_{k,j} \cdot f_{i,k} - b_{i,k} \cdot f_{k,j}$  }
     $f_{i,j} = s / (b_{i,i} - b_{j,j})$ 
  }
}

```

Abb. A2: Codeschema zur Berechnung der Elemente der Matrix F mit $f_{i,i}$ nach Gleichung (A8)

Für ein Beispiel mit $n = 3$ Gliedern einer Zerfallsreihe gelten entsprechend der Gleichung (A7) zur Berechnung der Aktivitäten nach Abschnitt 3.2.2 die folgenden Formeln

a) für die nicht-diagonalen Elemente von F :

$$f_{2,1} = \frac{1}{b_{2,2} - b_{1,1}} \cdot [b_{2,1} \cdot (f_{2,2} - f_{1,1})]$$

$$f_{3,2} = \frac{1}{b_{3,3} - b_{2,2}} \cdot [b_{3,2} \cdot (f_{3,3} - f_{2,2})]$$

$$f_{3,1} = \frac{1}{b_{3,3} - b_{1,1}} \cdot [b_{3,1} \cdot (f_{3,3} - f_{1,1}) + (b_{2,1} \cdot f_{3,2} - b_{3,2} \cdot f_{2,1})]$$

b) für die diagonalen Elemente von **F**:

$$f_{1,1} = e^{-\lambda_1 \cdot t}$$

$$f_{2,2} = e^{-\lambda_2 \cdot t}$$

$$f_{3,3} = e^{-\lambda_3 \cdot t}$$

c) für die nicht-diagonalen Elemente der Matrix **B**:

$$b_{2,1} = z_{1,2} \cdot \lambda_2$$

$$b_{3,1} = z_{1,2} \cdot z_{2,3} \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3$$

$$b_{3,2} = z_{2,3} \cdot \lambda_3$$

d) für die diagonalen Elemente der Matrix **B**:

$$b_{1,1} = -\lambda_1$$

$$b_{2,2} = -\lambda_2$$

$$b_{3,3} = -\lambda_3$$

Anmerkung:

Bei einer manuellen Berechnung der nicht-diagonalen Elemente von **F** unter Einbeziehung von Verzweigungswahrscheinlichkeiten $b_{i,j}$ wird zur Vereinfachung empfohlen, die Terme, die $b_{i,j} = 0$ als Faktor enthalten, wegzulassen, um den Rechenaufwand zu minimieren.

Anhang B

Lösung von Differentialgleichungen 1. Ordnung mit numerischer Integration mittels der Software R

B.1 Allgemeines

Ein System von Differentialgleichungen 1. Ordnung kann über numerische Integration gelöst werden. Die Integration über die Zeit erfolgt ausgehend von $t = 0$ in genügend kleinen Schritten bis zur gewünschten Zeitdauer. Dafür stehen verschiedene Softwarepakete zur Verfügung, unter anderem die Open Source-Software R [20].

Im Folgenden wird die Lösung von Differentialgleichungen 1. Ordnung am Beispiel der Zerfallsreihe Pb-210/Bi-210/Po-210, wobei zusätzlich Bi-210 und Po-210 auf Nickelplättchen abgeschieden und separat gemessen werden, gezeigt (siehe auch Abschnitt 4.6); folglich werden fünf Aktivitäten betrachtet.

B.2 Umsetzung mit der Software R

Mit dem Aufruf der R-Funktion `ode` (en. *ordinary differential equations*) des R-Paketes `deSolve` können die Zeitreihenarrays der fünf Aktivitäten und die bei bis zu den jeweiligen Zeitpunkten erreichten Aktivitäten berechnet werden. Vom Anwender ist dafür eine Funktion bereitzustellen, die das System der Differentialgleichungen beschreibt.

Aufruf:

```
times = seq(from=0, to=tA,by=h)      # Array der Zeitschritte,  $h=h=\Delta t$ 
OD = ode(y=y_anfang,times,f=func_ode,parms=lam5,method="lsoda")    # "rk4")
```

Anwender-Funktion:

```
func_ode = function(t,y,parms,...)
{
  # y      : Array der Aktivitätswerte
  # parms  : Array der Zerfallskonstanten

  dydt = array(0,5)      # Array der Ableitungen nach der Zeit
  L = length(y)          # Anzahl der Glieder der Zerfallsreihe

  dydt[1] = 0 - parms[1]*y[1]
  if(L > 1) dydt[2] = parms[2]*y[1] - (parms[2]+parms[4])*y[2]
  if(L > 2) dydt[3] = parms[3]*y[2] - (parms[3]+parms[5])*y[3]
  if(L > 3) {
    dydt[4] = parms[4]*y[2] - parms[2]*y[4]
    dydt[5] = parms[5]*y[3] + parms[3]*y[4] - parms[3]*y[5]
  }
  return(list(dydt[1:L]))
}
```

Abb. B1: R-Funktion zur Berechnung der Differentialgleichungen 1. Ordnung

Von den Radionuklide Bi-210 und Po-210 werden jeweils Aktivitätsanteile abgetrennt, die sich aus den Abtrennraten $\text{parms}[4]$ und $\text{parms}[5]$ ergeben. Um den zeitlichen Aufbau der abgetrennten Anteile verfolgen zu können, werden die Gleichungen für $\text{dydt}[4]$ und $\text{dydt}[5]$ miteinbezogen.

Anmerkung:

Das beschriebene Verfahren ist als das Grundgerüst für Kompartimentmodelle zur Beschreibung von Aktivitätszeitverläufen in Systemen zusammenhängender Kompartimente anzusehen.

Anhang C

Rechenbeispiel für den Zerfall des Radionuklidpaares Zirkon-95/Niob-95

C.1 Eigenschaften der Zerfallsreihe

Am Beispiel des Radionuklidpaares Zr-95/Nb-95, das als Produkt der Kernspaltung auftritt [21, 22, 23, 24], wird die Anwendung des Matrixverfahrens nach Anhang A vorgestellt.

In Abbildung C1 ist der direkte Zerfall von Zr-95 zu Nb-95 sowie der indirekte Zerfall über das metastabile Nb-95m mit den jeweiligen Kerndaten gezeigt.

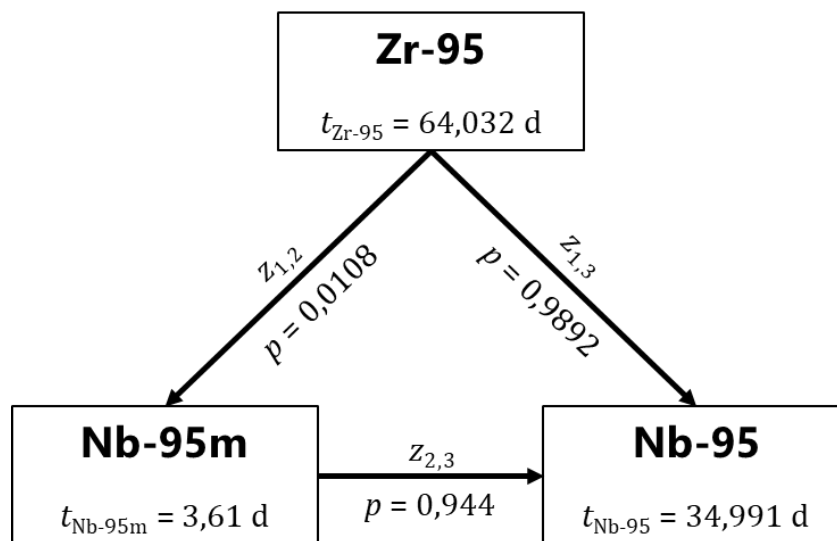


Abb. C1: Direkter und indirekter Zerfall des Radionuklids Zr-95 zu Nb-95 mit den jeweiligen Übergangswahrscheinlichkeiten p bzw. z und Halbwertszeiten t_r

Dementsprechend betragen die Zerfallskonstanten für Zr-95 $\lambda_1 = 0,010825 \text{ d}^{-1}$, für Nb-95m $\lambda_2 = 0,192008 \text{ d}^{-1}$ und für Nb-95 $\lambda_3 = 0,0198093 \text{ d}^{-1}$.

C.2 Aufstellung der Matrizen B und F

Zunächst wird die Matrix B nach Gleichung (A4) aufgestellt.

$$B = \begin{pmatrix} b_{1,1} & 0 & 0 \\ b_{2,1} & b_{2,2} & 0 \\ b_{3,1} & b_{3,2} & b_{3,3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\lambda_1 & 0 & 0 \\ z_{1,2} \cdot \lambda_2 & -\lambda_2 & 0 \\ z_{1,3} \cdot \lambda_3 & z_{2,3} \cdot \lambda_3 & -\lambda_3 \end{pmatrix}$$

Mit den Zahlenwerten für die jeweiligen Übergangswahrscheinlichkeiten p bzw. z und die jeweiligen Zerfallskonstanten λ_n folgt:

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} -0,010825 & 0 & 0 \\ 0,0108 \cdot 0,192008 & -0,192008 & 0 \\ 0,9892 \cdot 0,0198093 & 0,944 \cdot 0,0198093 & -0,0198093 \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} -0,010825 & 0 & 0 \\ 0,00207368 & -0,192008 & 0 \\ 0,01959536 & 0,01869998 & -0,0198093 \end{pmatrix}$$

Im Anschluss daran wird die Matrix $\mathbf{F}$ für eine Zeit t nach der Gleichung (A6) mit Gleichung (A7) berechnet:

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} e^{-\lambda_1} & 0 & 0 \\ f_{2,1} & e^{-\lambda_2} & 0 \\ f_{3,1} & f_{3,2} & e^{-\lambda_3} \end{pmatrix}$$

mit

$$f_{3,2} = \frac{1}{b_{3,3} - b_{2,2}} \cdot [b_{3,2} \cdot (f_{3,3} - f_{2,2})]$$

$$f_{2,1} = \frac{1}{b_{2,2} - b_{1,1}} \cdot [b_{2,1} \cdot (f_{2,2} - f_{1,1})]$$

$$f_{3,1} = \frac{1}{b_{3,3} - b_{1,1}} \cdot [b_{3,1} \cdot (f_{3,3} - f_{1,1}) + (f_{3,2} \cdot b_{2,1} - b_{3,2} \cdot f_{2,1})]$$

Für die Matrix $\mathbf{F}$ wird bei einem Zeitraum von einem Tag folgendes Ergebnis erhalten:

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} 0,9892333674 & 0 & 0 \\ 0,0018762528 & 0,825300655 & 0 \\ 0,0193155829 & 0,016841552 & 0,98038562 \end{pmatrix}$$

C.3 Vergleich des vorgestellten Verfahrens mit anderen Verfahren

Die Ergebnisse des in diesem Anhang vorgestellten Verfahrens werden

- mit den Ergebnissen des im Anhang B.2 beschriebenen Verfahrens, bei dem die Differentialgleichungen in kleinen Zeitschritten numerisch integriert werden, und
- mit den aus den expliziten Gleichungen erhaltenen Ergebnissen nach Literatur [21] verglichen.

Bei Verfahren a) werden für die numerische Integration der Differentialgleichung die rechten Seiten der Gleichungen für da_i/dt als Funktionen benötigt; diese können direkt aus der Matrix $\mathbf{B}$ entwickelt werden.

Anmerkung:

In der Anwenderfunktion in Abbildung B1 werden nur die ersten drei der dort gezeigten Differentialgleichungen verwendet, d. h. `dydt[1]` bis `dydt[3]`. Hier wird keine Abtrennung berücksichtigt, so dass `parms[4]` und `parms[5]` gleich null gesetzt werden.

Bei Verfahren b) stimmen die in Tabelle A.1 dieses Anhangs angegebenen Gleichungen, die aus der F -Matrix hergeleitet wurden, mit den expliziten Gleichungen aus Literatur [21] überein.

Die Tabelle C1 zeigt die Ergebnisse der drei Verfahren, wobei folgende Randbedingungen gelten:

- Die Anfangsaktivität von Zr-95 beträgt 1000 Bq, die von Nb-95m 200 Bq und die für Nb-95 10 Bq.
- Das Messpräparat wird an fünf aufeinanderfolgenden Tagen mit einer Messdauer t_m von jeweils 0,25 Tagen gemessen, wobei die Uhrzeit des Starts der Messung immer identisch ist.

Tab. C1: Vergleich der mit den drei Verfahren softwareberechneten Aktivitäten für Zr-95, Nb-95m und Nb-95, in Bq, unter den genannten Randbedingungen; Bedeutung der Codes – DGL (Verfahren a), L13 (Verfahren b), FC2 (Verfahren nach Abschnitt C.2).

Zeit (d)		Zr-95	Nb-95m	Nb-95
1.0000	DGL:	9.8789602E+02	1.6324525E+02	3.5208109E+01
	L13:	9.8789602E+02	1.6324524E+02	3.5208111E+01
	FC2:	9.8789602E+02	1.6324524E+02	3.5208111E+01
2.0000	DGL:	9.7725970E+02	1.3657995E+02	5.6348615E+01
	L13:	9.7725970E+02	1.3657994E+02	5.6348616E+01
	FC2:	9.7725970E+02	1.3657994E+02	5.6348616E+01
3.0000	DGL:	9.6673791E+02	1.1455310E+02	7.6419931E+01
	L13:	9.6673791E+02	1.1455310E+02	7.6419931E+01
	FC2:	9.6673791E+02	1.1455310E+02	7.6419931E+01
4.0000	DGL:	9.5632939E+02	9.6354588E+01	9.5523360E+01
	L13:	9.5632939E+02	9.6354596E+01	9.5523360E+01
	FC2:	9.5632939E+02	9.6354596E+01	9.5523360E+01
5.0000	DGL:	9.4603295E+02	8.1315820E+01	1.1374455E+02
	L13:	9.4603295E+02	8.1315826E+01	1.1374455E+02
	FC2:	9.4603295E+02	8.1315826E+01	1.1374455E+02

Tabelle C1 zeigt, dass die Ergebnisse aus den drei Verfahren sehr gut übereinstimmen.

Literatur

- [1] Bateman, H.: *Solution of a system of differential equations occurring in the theory of radioactive transformations*. Proceedings of the Cambridge Philosophical Society: Mathematical and physical sciences, 1910, Vol. 15, S. 423-427.
- [2] Skrabale, K., French, C., Chabot, G., et al.: *A general equation for the kinetics of linear first order phenomena and suggested applications*. Health Physics, 1974, Vol. 27 (1), S. 155-157.
- [3] Cetnar, J.: *General solution of Bateman equations for nuclear transmutations*. Annals of Nuclear Energy, 2006, Vol. 33 (7), S. 640-645.
- [4] Pressyanov, D. S.: *Short solution of the radioactive decay chain equations*. American Journal of Physics, 2002, Vol. 70 (4), S. 444-445.
- [5] Levy, E.: *Decay chain differential equations: Solutions through matrix analysis*. Computer Physics Communications, 2019, Vol. 234, S. 188-194.
- [6] DIN EN ISO 11929-3:2021, *Bestimmung der charakteristischen Grenzen (Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Grenzen des Überdeckungsintervalls) bei Messungen ionisierender Strahlung – Grundlagen und Anwendungen – Teil 3: Anwendung von Entfaltungstechniken*.
- [7] Aust, M.-O., Ober, F., Dalheimer, A., et al.: *Grundlagen der Gammaspektrometrie. γ -SPEKT/GRUNDL*. In: Bundesministerium für Umwelt, Klimaschutz, Naturschutz und nukleare Sicherheit (Hrsg.): Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung. ISSN 1865-8725. Verfügbar unter: <https://www.bundesumweltministerium.de/WS1517>.
- [8] Schkade, U.-K., Heckel, A., Wershofen, H., et al.: *Gammaspektrometrische Bestimmung der Aktivitäten natürlicher Radionuklide. γ -SPEKT/NATRAD*. In: Bundesministerium für Umwelt, Klimaschutz, Naturschutz und nukleare Sicherheit (Hrsg.): Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung. ISSN 1865-8725. Verfügbar unter: <https://www.bundesumweltministerium.de/WS1517>.
- [9] Huestis, S. P.: *Understanding the origin and meaning of the radioactive decay equation*. Journal of Geoscience Education, 2002, Vol. 50 (5), S. 524-527.
- [10] Gilmore, G. R.: *Practical Gamma-ray Spectroscopy*. New York (USA): John Wiley & Sons, 2008, 2. Auflage, 408 S. ISBN 978-0-470-86196-7.
- [11] Lépy, M. C., Pearce, A., Sima, O.: *Uncertainties in gamma-ray spectrometry*. Metrologia, 2015, Vol. 52 (3), S. 123 - 145.
- [12] Kanisch, G., Aust, M.-O., Bruchertseifer, F., et al.: *Bestimmung der charakteristischen Grenzen bei der Aktivitätsbestimmung radioaktiver Stoffe – Teil 1: Grundlagen. CHAGR-ISO-01*. In: Bundesministerium für Umwelt, Klimaschutz, Naturschutz und nukleare Sicherheit (Hrsg.): Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver

Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung. ISSN 1865-8725. Verfügbar unter: <https://www.bundesumweltministerium.de/WS1517>.

- [13] Blobel, V., Lohrmann, E.: *Statistische und numerische Methoden der Datenanalyse*. Teubner Studienbücher Physik. Stuttgart: Vieweg+Teubner Verlag, 1998, 1. Auflage, 358 S. ISBN 978-3-519-03243-4. <https://doi.org/10.1007/978-3-663-05690-4>.
- [14] Heckel, A., Wershofen, H., Aust, M.-O., et al.: *Kernphysikalische Daten*. KERNDATEN. In: Bundesministerium für Umwelt, Klimaschutz, Naturschutz und nukleare Sicherheit (Hrsg.): Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung. ISSN 1865-8725. Verfügbar unter: <https://www.bundesumweltministerium.de/WS1517>.
- [15] Moral, L., Pacheco, A. F.: *Algebraic approach to the radioactive decay equations*. American Journal of Physics, 2003, Vol. 71 (7), S. 684-686.
- [16] Blain, E., Nishikawa, K., Faye, S., et al.: *Detection capability of ^{89}Sr and ^{90}Sr using liquid scintillation counting*. Health Physics, 2023, Vol. 125, S. 123-136.
- [17] Kanisch, G., Ober, F., Aust, M.-O.: *UncertRadio: Software for determining characteristic limits in accordance to DIN EN ISO 11929 for radioactivity measurements*. Journal of Open Source Software, 2026, Vol. 11 (121), S. 7398-7402.
- [18] McDonald, P., Baxter, M. S., Scott, E. M.: *Technological enhancement of natural radionuclides in the marine environment*. Journal of Environmental Radioactivity, 1996, Vol. 32 (1), S. 67-90.
- [19] Ladshaw, A., Wiechert, A. I., Kim, Y.-h., et al.: *Algorithms and algebraic solutions of decay chain differential equations for stable and unstable nuclide fractionation*. Computer Physics Communications, 2020, Vol. 246, S. 9.
- [20] R Core Team: *R: A language and environment for statistical computing – Reference Index* Wien: R Foundation for Statistical Computing. Letztes Update am 24.04.2026. Verfügbar unter: <https://www.R-project.org/>.
- [21] Collé, R.: *On the decay corrections for mixed ^{95}Zr - ^{95}Nb sources*. Radioactivity and Radiochemistry, 1999, Vol. 10 (1), S. 12-16.
- [22] Harms, A. V., Jerome, S. M.: *On the integrated decay and ingrowth equations used in the measurement of radioactive decay families: the general solution*. Applied Radiation and Isotopes, 2004, Vol. 61 (2), S. 367-372.
- [23] Harms, A., Johansson, L., MacMahon, D.: *Decay correction of ^{95}Nb* . Applied Radiation and Isotopes, 2009, Vol. 67 (4), S. 641-642.
- [24] Pommé, S., Collins, S. M.: *Unbiased equations for ^{95}Zr - ^{95}Nb chronometry*. Applied Radiation and Isotopes, 2014, Vol. 90, S. 234-240.