Трудности и ошибки при измерении
малых и ультрамалых уровней радиоактивности.

В.В. Емельянов.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН
119991 г. Москва, ул. Косыгина, 19, ГЕОХИ РАН

Обсуждаются вопросы обеспечения и оценки качества результатов измерения. Понятия фон, измеренная радиоактивность, разность, вычисленная после измерения, рассматриваются как случайные величины с использованием соответствующего математического аппарата. На основе испытания статистической гипотезы о законе распределения фона измерительного устройства сделан вывод о статистическом смысле предела обнаружения и пороговой чувствительности данного устройства. Обсуждается статистический смысл ошибок I и II рода и их влияние на качество результатов измерения малых активностей. Сформулированы условия необходимости и достаточности для измерения наименьшего количества радиоактивности в определенных условиях измерения с заданной достоверностью. Предложены: - алгоритм для вычисления минимально-измеримой радиоактивности и способ проверки состояния чувствительности в отдельном измерении.

Задачи, связанные с необходимостью измерений малых уровней радиоактивности, чаще всего встречаются при проведении мониторинга радиоактивного загрязнения окружающей среды и, в частности, таких её объектов, как почва, вода и растительность. Эти задачи возникли более полувека тому назад, но они актуальны и сегодня. Тем не менее, вычисление измеренного количества малой активности и в настоящее время производится способом, возникшим более полувека тому назад и предназначенным для измерения исключительно больших уровней активности.

Тогда использовался алгоритм:

$$\bar{N}_{э} = \bar{N}_{э+ф} - \bar{N}_{ф} \qquad (1),$$

где черта сверху указывает на то, что при вычислении используются оценки средних значений. Эта формула и сегодня успешно работает при измерении больших уровней активностей.

В работе [1], применительно к задаче измерения радиоактивности, подробно рассмотрено: качественно предел обнаружения, количественно предел определения. Применяемый в работе алгоритм вида: $\mu_S = \mu_{S+B} - \mu_B$ (2) [1], где μ_S и μ_{S+B} представляют собой математические ожидания, соответственно, исследуемого сигнала и суммы сигнал плюс шум (фон). Иными словами алгоритм (2), представленный в работе [1], аналогичен алгоритму (1), представленному в настоящей статье: $\bar{N}_{э} = \bar{N}_{э+ф} - \bar{N}_{ф}$ (1), из чего следует, что оба алгоритма безукоризненно работают в условиях, когда определяемые сигналы достаточно велики $\mu_S >> \mu_B$ и $N_{э} >> N_{ф}$, т.е. названные сигналы заведомо практически независимы. Очевидно, поэтому в работе [1] не исследуется так называемый нулевой сигнал, не рассматривается состояние статистической зависимости между сигналами μ_S и μ_B в процессе их совместного измерения, не рассматривается разность между $\mu_{S+B} - \mu_B$, что в итоге позволяет сделать вывод о том, что алгоритмы (1) и (2) предназначены для исчисления заведомо независимых случайных величин.

В работе [2] рассматриваются оценки и исторический обзор.

Уже давно возник вопрос о том, применим ли такой способ вычисления при измерении малых уровней радиоактивности. Какое влияние оказывает применение этого способа на качество результатов? В литературе периодически возникает вопрос о качестве результатов химико-аналитических исследований [3]. Кроме того, в практике измерения малых активностей имеет место неоднозначный подход к трактовке понятия предела обнаружения.

В данной работе предпринята попытка дать ответ на поставленные и другие вопросы, встречающиеся в практике измерения низких уровней радиоактивности, соблюдая при этом статистический, а, следовательно, и математический смысл тех или иных понятий.

Известно, что теория вероятностей и математическая статистика во всех своих выводах и принципах опираются на независимость случайных событий и полное отсутствие систематических погрешностей. Поэтому, естественно, до начала измерения должны быть приняты меры для соблюдения этих условий.

С точки зрения теории, которая, как известно, полностью абстрагируется от какой-либо конкретики при проведении эксперимента, результат измерения охарактеризован полностью, если он охарактеризован точностью и надёжностью, то есть точностью, которая проявилась в данном измерении при заданной доверительной вероятности [4]. В тоже время другая математическая наука – метрология, как наука об измерениях, определяется, в самом общем смысле, как "учение о мерах, описание различных систем мер и весов и способов определения их образцов" [9]. Следовательно, результат измерения, прежде всего, должен быть правильным и уже потом охарактеризован точностью и надёжностью. Наверное, так следует судить о качестве результатов измерений.

В том же контексте можно сослаться на одну из основных задач математической статистики, которая состоит в том, чтобы «на основе полученной выборки составить достоверное представление о поведении генеральной совокупности». Эту задачу комментируют следующим образом: «Экспериментатор вправе назначить объём выборки, но выводы он обязан делать с учётом всего мыслимого набора данных» [5].

В настоящей работе использован математический аппарат, основанный на понятии случайной переменной величины, как функции элементарного события ω

$$\xi = \xi(\omega) \qquad (3)$$

и пространства элементарных событий Ω

В соответствии с уравнением (3) и, учитывая правила исчисления случайных событий, можно записать, что

1). Случайное событие $N_ф$ состоит в том, что элементарному событию ω поставлено в соответствие, что случайная переменная величина фона $N_ф^i$ примет свои значения в интервале от -∞ до x.

$$N_ф \{\omega : -\infty < N_ф^i < x\} \quad (4) \quad 1 \leq i \leq n \qquad \text{и, тогда}$$

вероятность $P(N_ф)$ события, которое примет значение меньше x будет равна функции распределения вероятностей случайной переменной величины $N_ф^i$ в точке x. $P(N_ф)\{\omega : -\infty < N_ф^i < x\} = F_{N_ф^i}(x)$ (5).

2). Аналогично, событие $N_{э+ф}$ запишется: $N_{э+ф} \{\omega : -\infty < N_{э+ф}^{i+j} < x\}$ (6) $1 \leq j \leq m$,

А вероятность этого события запишется:

$$P(N_{э+ф})\{\omega : -\infty < N_{э+ф}^{i+j} < x\} = F_{N_{+ф}^{i+o}}(x)\} \qquad (7) \qquad [5, 6, 7].$$

При оценке независимости случайных величин большое значение имеет возможность предварительно, до измерения, определить являются ли данные величины причинно независимыми, как явления. Если такая возможность есть и их независимость определена, тогда для упрощения решения задачи в создаваемой вероятностной модели эту независимость следует показать в вероятностном смысле.

В данном случае фон измерительного устройства и измеряемая активность независимы по определению так, как фон является мешающим фактором и при измерении должен быть устранен полностью. Тем более при измерении малой активности.

Таким образом, если при измерении активности пробы в присутствии фона их независимость в вероятностном смысле будет обеспечена, тогда параметры их суммы будут равны соответственно сумме параметров. Но следует отметить, что слагаемые случайные величины, т.е. фон и измеряемая активность должны иметь один и тот же закон распределения. Только в этом случае вычисленная разность будет правильной.

В математической литературе формула свертки, в соответствии с которой происходит суммирование приводится в общем виде:

$$A_x = \sum_{1}^{n} P_1(x) \cdot P_2(Z - x); \qquad (8)\ [5, 6, 7],$$

где $Z = x + y$, A_x по условию представляет собой сумму двух несовместных событий.

Применительно к задаче измерения радиоактивности для дискретных величин эта формула здесь приводится в виде:

$$P^{ij}_{э+ф} = \sum_{1}^{n} P_1(N^i_ф) \cdot P_2(N^{i+j}_{э+ф} - N^i_ф) \quad (9).$$

При измерении активности пробы в присутствии фона каждая частица фона и активности пробы попадая в чувствительный объём детектора, рассматриваются как элементарные события $N^i_ф$ и $N^j_э$ и, каждое из этих событий имеет соответствующую вероятность. Эти события будучи, по определению, несовместными и независимыми [5, 6, 7] между собой взаимодействуют:

1) как несовместные события, они подвергаются операциям объединения и, согласно теореме сложения, вероятности их объединения равны сумме их вероятностей: $N^i_ф U N^j_э = P_1(N^i_ф) + P_2(N^j_э) = P(N^{i+j}_{э+ф})$ (10) [5, 6, 7].
2) разности $(N^{i+j}_{э+ф} - N^i_ф)$ (9) образуются в результате множества комбинаций в пределах изменений i и j (4, 6), как события независимые подвергаются операциям пересечения и, согласно теореме умножения вероятности их пересечения равны произведениям их вероятностей:

$$P^{ij} = P_1(N^i_ф) \cdot P_2(N^{i+j}_{э+ф} - N^i_ф) \qquad (11).$$

Вероятность образованной в процессе измерения суммы $P^{ij}_{N_{э+ф}}$ будет равна сумме произведений (11), как это показано в формуле свертки (8).

Закон распределения фона измерительного устройства можно записать:

$$P(N_ф) = \frac{\bar{N}_ф^{N^i_ф}}{N^i_ф!} e^{-\bar{N}_ф} \qquad (12).$$

Если в процессе измерения закон распределения фона и активности пробы будет один и тот же и данные случайные величины $N_{ф}^{i}$ и $N_{э}^{j}$ будут независимы, тогда закон распределения полученной свертки сохранит устойчивость при сложении и может быть записан в виде:

$$P(N_{э+ф}) = \frac{N_{э+ф}^{N_{э+ф}^{i+j}}}{N_{э+ф}^{i+j}!} e^{-\bar{N}_{э+ф}} \qquad (13).$$

В практике измерения малых активностей нередко возникает необходимость количественно оценить предел обнаружения измерительного устройства и его пороговую чувствительность. Такая задача возникает тогда, когда нужно сформулировать условия измерения, в которых можно определить очень малую величину радиоактивности с заданной достоверностью. С этой целью предпринята попытка провести испытание статистической гипотезы о законе распределения фона измерительного устройства, прояснить при этом статистический смысл понятий предел обнаружения и предел измерения.

Для решения этой задачи использовано понятие полной группы событий, образующих одно достоверное событие, состоящей из двух независимых и противоположных событий. По определению, сумма вероятностей событий, образующих полную группу равна единице.

$$P(A) + P(\bar{A}) = 1 \qquad (14).$$

Идеология любого измерения, особенно измерения малой активности, состоит в том, чтобы при заданной пренебрежимо малой вероятности допустить ошибку I рода, условия измерения спланировать так, чтобы ошибка II рода стала только немного больше ошибки I рода. Тогда мощность критерия будет наибольшей. При увеличении мощности критерия, соответственно, уменьшается неопределенность результата измерения так, как повышается его точность.

Примерно на основе такого рода рассуждения должна строиться модель того или другого ответственного измерения.

Ниже рассматриваются два несовместных и противоположных события: фон и $\overline{фон}$ (не фон), составляющих одно достоверное событие – фон.

На рис. 1 графически показана вероятностная модель закона распределения фона измерительного устройства. Согласно условиям, установленным для испытания статистической гипотезы при заданной вероятности ошибки I рода P=0.05 выход значений фона за пределы доверительных границ возможен с пренебрежимо малыми вероятностями P/2=0.025.

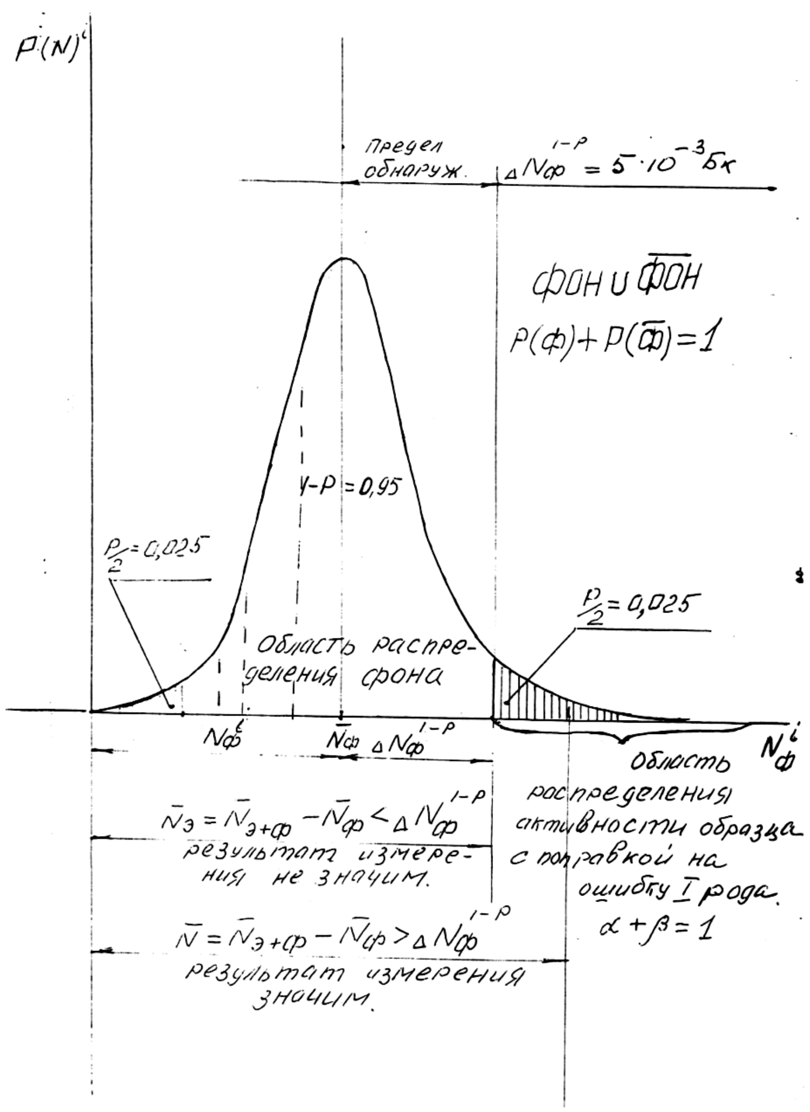

Рис. 1.

Области распределения фона и активности образца.

Это значит, что в пределах установленных доверительных границ, проверяемая гипотеза с вероятностью 1-P=0.95, признается правильной, пользуется приоритетом и не может быть отклонена.

В точке x_0 измеренное значение фона равно оценке среднего $\bar{N}_\phi$. Эта оценка совпадает с центром распределения фона. Линия, называемая медианой распределения, делит все распределение на две равные части, поэтому можно утверждать, что случайная переменная величина фона N_ϕ^i в точке x_0 с равной вероятностью $\frac{1-P}{2}=\frac{1}{2}$ принимает свои значения $N_\phi^i < \bar{N}_\phi$ и $N_\phi^i \geq \bar{N}_\phi$.

$$P\{N_\phi^i < \bar{N}_\phi\}=P\{N_\phi^i \geq \bar{N}_\phi\}=\frac{1}{2} \qquad (15).$$

События, показанные в уравнении (15) являются несовместными и противоположными. Из равенства (15) следует равенство ошибок I и II рода. Если абсциссу точки x увеличивать в интервале от x_0 до $''x''$, то функция распределения случайной переменной величины фона N_ϕ^i будет увеличиваться, соответственно, будет увеличиваться функция распределения его вероятностей $F_{N_\phi^i}(''x'')$ и в точке $''x''$ обе эти функции примут свои наибольшие значения: $P\{N_\phi^i < ''x''\}=F_{N_\phi^i}(''x'')_{\max}=0.975$ (16).

Уменьшаясь по вероятности, ошибка 1 рода в точке $''x''$ примет свое заданное значение $P=0.025$.

$$P\{N_\phi^i \geq ''x''\}=1-F_{N_\phi^i}(''x'')_{\max}=0.025 \qquad (17).$$

Согласно принятой модели (рис. 1) интервал $x_0 \div ''x''$ количественно определяет значение абсолютной погрешности фона, проявившейся в измерении при заданной ошибке I рода. Эта область рассматривается, как область неопределенности, как область нечувствительности.

При использовании алгоритма (1) вычитается только левая часть распределения фона (рис.1) и точка x_0 рассматривается, как начальная точка распределения измеряемой радиоактивности.

Таким образом, при измерении в область $x_0 \div "x"$ могут попадать не только фоновые уклонения, вероятности появления которых убывают, но и результаты измерения проб, активность которых не может быть обнаружена по условиям испытания статистической гипотезы. При планировании измерений, в которых предстоит измерять малую активность, область нечувствительности присутствует всегда. С расширением этой области, по тем или иным причинам, величина необнаруживаемой активности увеличивается.

Таким образом, испытание статистический гипотезы о законе распределения фона измерительного устройства объективно приводит к выводу о том, что предел обнаружения измерительного устройства численно равен наибольшей величине радиоактивности, которую в данных условиях измерения нельзя не только измерить, но и обнаружить.

Например, предел обнаружения измерительного устройства равен $1 \cdot 10^{-2}$ Бк на пробу, тогда результаты измерения, активность которых меньше предела обнаружения, можно интерпретировать следующим образом: в данных условиях измерения, в тех или иных пробах радиоактивности не обнаружено, но, если она там есть, то она меньше $1 \cdot 10^{-2}$ Бк на пробу.

Если конкурирующую гипотезу рассматривать, как гипотезу о законе распределения измеряемой активности, то гипотеза о законе распределения фона отклоняется с минимальной ошибкой I рода, в то время как конкурирующая гипотеза принимается в условиях высокой ненадёжности принимаемого решения, так как вероятность ошибки II рода для количественной интерпретации измеряемой радиоактивности соответственно высокая. Вывод в этом случае возможен только неопределенный – в данной пробе обнаружена какая-то активность.

При измерении малых активностей может возникнуть необходимость вести измерения в условиях предельной чувствительности измерительного устройства. В таких случаях возникает задача оценки наименьшего количества радиоактивности, которое в доступных условиях можно измерить с заданной достоверностью.

Ставится задача создания вероятностной модели свертки двух независимых, несовместных случайных векторов, образующих сумму $N_{ф}^{i} < "x"$ и $"x" \leq N_{э}^{j} < x_2$ (18). На рис. 2 показана вероятностная модель свертки векторов, указанных в (18).

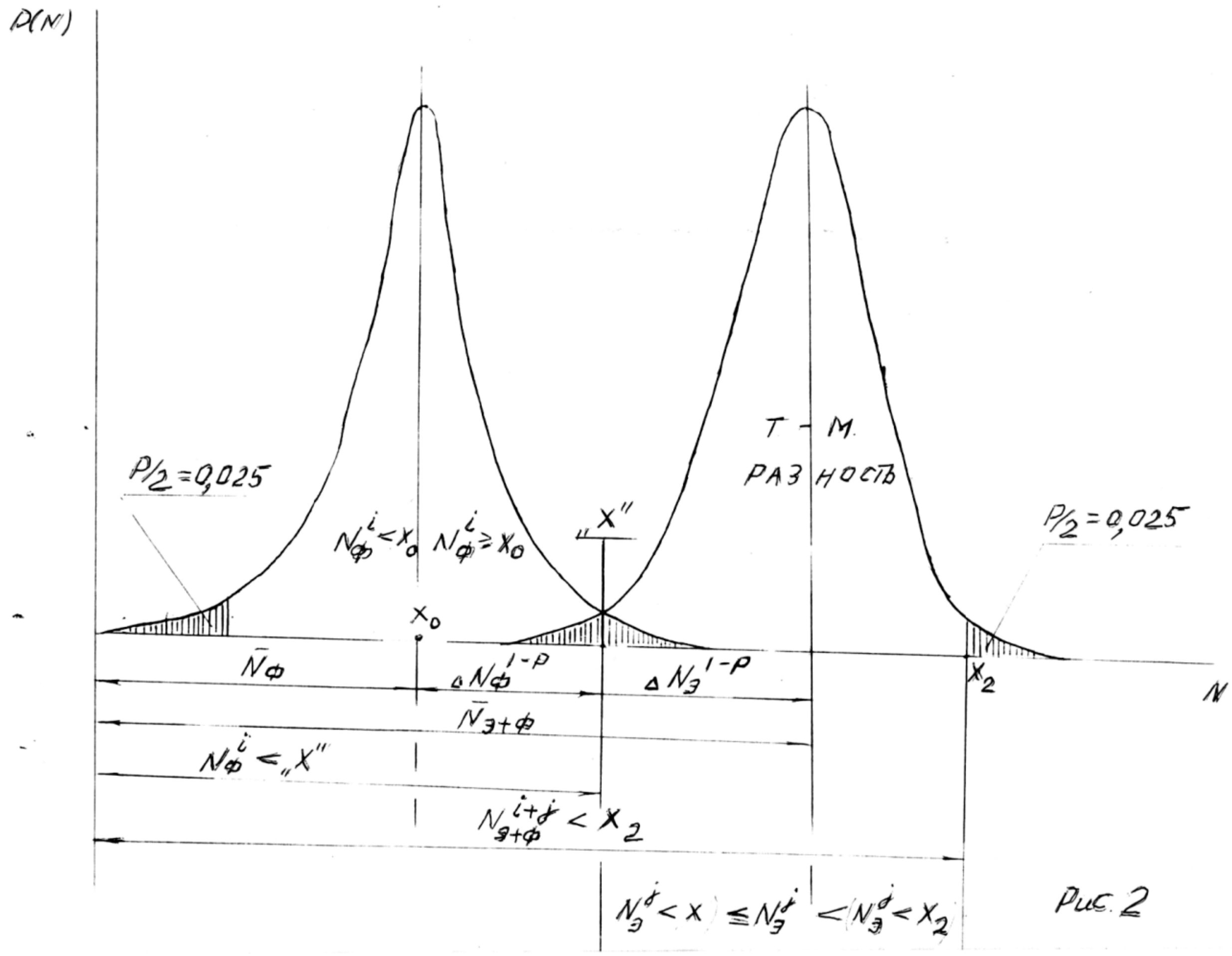

Рис. 2

Эта модель предусматривает равенство вероятностей ошибок 1 рода для обоих векторов, из чего следует:

1) в данной модели эти векторы практически независимы в вероятностном смысле,
2) между этими векторами практически отсутствует совместная вариация (ковариация),
3) вектор распределения измеряемой радиоактивности $N_{э}^{j} < x_2$ занимает пространство, в котором вектор фона $N_{ф}^{i} \geq x$ согласно уравнению (17)

рассматривается, как практически невозможное событие, потому что имеет пренебрежимо малую вероятность,

4) условия по чувствительности позволяют корректно определить минимально-измеримую радиоактивность.

На основании следствий, перечисленных в $1 \div 4$, можно сделать вывод о том, что равенства вероятностей ошибок I рода для обоих векторов являются необходимыми условиями для того, чтобы в реальном измерении при оценке минимально-измеримой активности пробы закон Пуассона сохранял устойчивость при сложении, обеспечивая тем самым правильность полученного результата измерения.

По окончании измерения, согласно алгоритму (1), полученная разность как результат измерения также может оказаться неправильным, если она не обладает присущими ей свойствами.

Основное статистическое свойство теоретико-множественной разности состоит в том, что она не должна содержать ни одного элементарного события, принадлежащего вычитаемому вектору, коим в данном случае, является вектор фона [3]. Следует заметить, что в практике эксперимента речь может идти только о практическом обеспечении этого свойства. В данной модели отмеченное выше свойство *Т-М* разности заложено в условиях минимальных значений вероятностей ошибок I рода и их равенства в обоих векторах.

В общем виде *Т-М* разность может быть записана:

$$(N_{э+ф}^{i+j} < x_2) - (N_{ф}^{i} < "x") = N_{э+ф}^{i+j} \setminus N_{ф}^{i} < "x" \qquad (19).$$

Как практически достоверное событие Т-М разность должна быть записана:

$$(N_{э+ф}^{i+j} < x_2) - (N_{ф}^{i} < "x") = (N_{ф}^{i} < "x") \le N_{э}^{j} < (N_{э+ф}^{i+j} < x_2) \qquad (20).$$

Поскольку в точках $"x"$ и x_2 функции распределения фона и суммы $N_{э+ф}$ приобретают свои наибольшие значения, то события «*фон»* и «*активность пробы»* позволяют рассматривать их в свертке на рис. 2, как события практически независимые и практически достоверные.

Если вычисление разности $\bar{N}_{э+ф} - \bar{N}_{ф}$ провести по алгоритму (1), используя только оценки средних, как это обычно производится при измерении больших активностей, то при измерении малой активности $\bar{N}_{э} < \bar{N}_{ф}$ результат измерения окажется неправильным, т.к. центр распределения *Т-М* разности окажется между центром распределения фона и суммы, таким образом, будут нарушены заданные условия по чувствительности.

На основании проведённого выше обсуждения можно сделать вывод о том, что результат измерения малого количества радиоактивности будет правильным в том случае, если *Т-М* разность будет результатом вычитания из наибольшего значения функции распределения суммы $N_{э+ф}^{i+j} < x_2$ наибольшего значения функции распределения фона $N_{ф}^{i} < "x"$, и будут соблюдены условия по чувствительности.

В реальном измерении, каждая из полученных оценок параметров $\bar{N}_{ф}$, $\bar{N}_{э+ф}$ и $\bar{N}_{э}$, как правило, характеризуется погрешностью, которая проявилась в данном измерении при заданной доверительной вероятности [4], а именно, $\bar{N}_{ф} \pm \Delta N_{ф}^{1-p}$, $\bar{N}_{э+ф} \pm \Delta N_{э+ф}^{1-p}$ и $\bar{N}_{э} \pm \Delta N_{э}^{1-p}$. Для того, чтобы в доступных условиях измерить наименьшее количество радиоактивности с заданной достоверностью, обеспечив при этом условия по чувствительности и правильность результата, необходимо:

1) в модели (рис. 2) предусмотреть равенство ошибок 1 рода для обоих векторов,
2) вместо алгоритма (1) принять алгоритм вида:

$$\bar{N}_{э} \pm \Delta N_{э}^{1-p} = \left(\bar{N}_{э+ф} + \Delta N_{э}^{1-p}\right) - \left(\bar{N}_{ф} + \Delta N_{ф}^{1-p}\right) \qquad (21),$$

3) и достаточно, чтобы полученные в реальном измерении и показанные в алгоритме (21) оценки параметров удовлетворяли уравнению (22).

$$(\bar{N}_{э+ф} - \Delta N_{э}^{1-p}) - \left(\bar{N}_{ф} + \Delta N_{ф}^{1-p}\right) = 0 \qquad (22)\ [8].$$

Если левая часть уравнения (22) окажется меньше нуля, то в данных условиях наименьшее количество активности с заданной достоверностью измерить нельзя, т.к. в этом случае будут нарушены условия по чувствительности.

Если левая часть уравнения (22) будет больше нуля, то данные условия обеспечивают некоторый запас по чувствительности, и минимально-измеримую активность можно уменьшить.

Литература.

1. Curie L.A., Limits for Qualitation Detection and Quantitative Determination, J. Analytical Chemistry, vol. 40, 1968, p. 586.
2. Curie L.A., Detection and quantification limits: origins and historical overview. J. Analytical Chemical Acta , N 391, 1999, pp. 127-139.
3. Буйташ П., Кузьмин Н.М., Лейстнер Л. Обеспечение качества результатов химического анализа. М.: Наука, 1993, с.
4. Кассандрова О.Н., Лебедев В.В. Обработка результатов наблюдений. М.: Наука, 1970, 193 с.
5. Колемаев В.А. Староверов О.В., Турундаевский В.Б. Теория вероятностей и математическая статистика. М.: Высш. шк., 1991, 400 с.
6. Чистяков В.П. Курс теории вероятностей. М.: Наука, 1978, 224 с.
7. Румшиский Л.З. Элементы теории вероятностей. М.: Наука, 1978, 254 с.
8. Емельянов В.В. Радиохимия, № 4, 1991, с. 132-139.
9. Словарь иностранных слов (под редакцией Лехина И.В. и проф. Петрова Ф.П.). Гос. изд. иностранных и национальных словарей. Москва, 1955. с. 853.