

УДК 539.107:539.16

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ИЗМЕРЕНИЯ ПАРЦИАЛЬНЫХ АКТИВНОСТЕЙ КОМПОНЕНТОВ ПРИ РАБОТЕ С МУЛЬТИИЗОТОПНОЙ МЕТКОЙ

КАМЕНЕВ А..С., ПОПОВА Е. И.

(Кафедра физики)

Рассматривается проблема накопления суммарной погрешности измерения скорости счета препарата, содержащего 3 γ -метки, для которых $E_{\gamma 3} < E_{\gamma 2} < E_{\gamma 1}$ при одновременном определении скоростей счета каждого из всех изотопов на многоканальном γ -спектрометре. Предлагается методика определения статистической ошибки результатов измерения активности компонентов в данных условиях. Приводится пример приложения полученных формул к анализу экспериментальных радиохромотографических данных по многокомпонентной динамике фронтального ионообмена.

При рассмотрении процесса динамической сорбции с феноменологической точки зрения обычно используют некоторые кинетические модели, позволяющие описывать закономерности межфазного массообмена вещества при некоторых упрощающих допущениях относительно конкретных механизмов этого массообмена. При этом важно, чтобы модель адекватно описывала результаты эксперимента в некоторых конкретных условиях и давала прогнозы поведения сорбционной системы при изменении этих условий в пределах, имеющих практический интерес.

Ранее нами рассматривались некоторые теоретические вопросы хромотографии, касающиеся равновесной и неравновесной динамики сорбции бинарных и многокомпонентных систем при различных механизмах межфазного переноса [5, 6, 11, 13, 14]. В работе [12] оценивался эффективный параметр подвижности некоторых веществ при их вертикальной миграции в почве по литературным данным.

В то же время теоретические выкладки нуждаются в экспериментальной проверке. При выяснении, насколько модель адекватна действительности, необходимо, чтобы сами экспериментальные данные были

получены с минимальной ошибкой. Для того важно провести анализ источников ошибки конечного результата и затем разработать методику оптимизации условий эксперимента и процесса измерения необходимых параметром так, чтобы погрешность окончательного результата была минимально возможной в данных условиях.

При изучении массопереноса в ионообменной колонке по выходным кривым методом радиохроматографии важно учесть специфические для этой методики ошибки измерения скорости счета импульсов.

Радиоактивный распад — явление статистическое: величина активности радиоактивного препарата не имеет постоянно точного значения, следовательно, не имеет такого и скорость счета измеренная прибором. Любым измерениям активности сопутствует статистическая ошибка скорости счета, которая дает соответствующий вклад в суммарную ошибку результата.

Если рассматривать статистические закономерности при регистрации скорости счета препарата, то вероятность появления в неизменных условиях любого результата n при имеющемся среднем \bar{n} описывается распределением Пуассона [3] $P(n) = \frac{\bar{n}^n e^{-\bar{n}}}{n!}$. Статистическая среднеквадратичная ошибка отдельного измерения (стандартное отклонение) определяется как, $D_n = \sqrt{n}$ для полного числа импульсов и $D_N = \sqrt{Nt}$ для скорости счета $N = n/t$, где N является средней скоростью счета импульсов [19]. Точность отдельного измерения определяется по формуле

$$\delta_n = \delta_N = 100\% / \sqrt{n} = \sqrt{Nt}.$$

Представление результата в виде $N \pm D_N$ соответствует 68% д.и., варианты $N \pm 2 D_N$ и $N \pm 3 D_N$ — 95 и 100% д.и. соответственно. Все дальнейшие рассуждения мы проведем для случая накопления ошибок измерений в пределах 68% д.и. При наборе большого числа импульсов распределение Пуассона удобно аппроксимировать нормальным распределением, это значительно упрощает обработку и интерпретацию результатов, однако аппроксимация справедлива только в области $\delta_n \leq 25\%$ [8]. Приведенные ниже формулы применимы при условии достаточного большого числа импульсов и точности не хуже 25%.

Если результат получен методом расчета по формуле (косвенный результат) $Y=f(x_i)$, где $x_i \pm \sigma_i$ независимые параметры, то ошибка результата σ_y будет рассчитываться по формуле переноса ошибок [4,10]

$$\sigma_y = \sqrt{(\partial Y / \partial x_i)^2 \sigma_i^2}.$$

Из формулы переноса ошибок следует, если параметры л. входят в формуле как сумма или разность, то имеем $\sigma_y = \sqrt{\sum \sigma_i^2}$, если как произведение или частное, то удобнее пользоваться $\delta_y = \sqrt{\sum \delta_i^2}$.

При работе на любой измерительной аппаратуре необходимо учитывать скорость счета фона. Скорость счета фона сцинтилляционно-

го гамма-спектрометра складывается из собственного фона счетчика — суммарной скорости счета, обусловленной в основном радиоактивными примесями в материалах прибора и помехами фотоумножителя и некоторым вкладом электронной схемы прибора, в частности, усилителей и предусилителей, и накладывающегося радиационно-фона Земли.

Скорость счета фона — также статистическая величина, подчиняющаяся ~~распределению~~ Пуассона, поэтому ошибка при измерении фона равна $D_{N_{\phi}} = \sqrt{N_{\phi}}$. При наличии фона скорость счета препарата будет определяться по формуле $N_{\text{общ}} = N_{\phi} + N_{\text{пр}}$. В общем случае распределение величины $N_{\text{пр}}$ представляет собой функцию Бесселя — «разностное распределение», но при $N_{\text{общ}} \gg N_{\phi}$, такое распределение близко к Гауссову [19]. В этом случае ошибка результата определяется по известной формуле

$$\sigma_{\text{рез}} = \sqrt{D_{\text{общ}}^2 + D_{\phi}^2} = \sqrt{N_{\text{общ}}/t + N_{\phi}/t_{\phi}}.$$

Особенностью наших работ является изучение динамических характеристик многокомпонентной системы, что требует регистрации излучения одновременно по трем «меткам», т. е. необходимо произвести регистрацию излучения каждого образца в трех энергетических диапазонах ионизирующего излучения. Эта процедура не является стандартной, она разработана нами для нашего конкретного случая и требует специального учета погрешности.

Многоканальный гамма-спектрометр (Compugamma 1282, LKB Wallac) позволяет одновременно определять! несколько изотопов в одном образце, и ошибка измерения будет определяться особым образом. Специфика аппаратного спектра такова: импульсы, отвечающие взаимодействию γ -излучения с детектором, по типу фотоэффекта приходят в несколько каналов, расположенных один за другим так, что образуется пик колоколообразной формы. Положение пика определяется энергией γ -излучения и зависимостью номера канала от энергии излучения. Комптон-электроны имеют сплошной спектр с энергией меньшей энергии падающего γ -излучения, поэтому импульсы, отвечающие взаимодействию излучения препарата с телом кристалла, по типу комптон-эффекта приходят во все каналы, номера которых меньше, чем номера каналов в области фотопика. При определении количества вещества в трехкомпонентной смеси только ошибка скорости счета изотопа (изотопа «1») с наибольшей энергией излучения ($E_{\gamma 1}$) в его характеристическом окне будет определяться как

$$\sigma_1 = \sqrt{N_{\text{общ}}/t + N_{\phi}/t_{\phi}} \quad \text{и} \quad N_{\text{пр}1} = N_{\text{общ}} - N_{\phi 1}. \quad (1)$$

Для изотопа «2» $sE_{\gamma 2} < E_{\phi 1}$ скорость счета в своем окне выразится.

$$N_{\text{пр}2} = N_{\text{общ}2} - N_{\phi 2} - N_{\text{пр}1}, \quad (2)$$

где N'_{np1} — дополнительные импульсы, обусловленные так называемым комptonовским пьедесталом изотопа «1», $N'_{np1} = N \cdot K_{1,2}$, где $K_{1,2}$ — коэффициент, характеризующий отношение скоростей счета (за вычетом соответствующих фонов) в 2 характеристических окнах для препарата, содержащего только радиоизотоп «1»,

$$K_{1,2} = (N'_{обш1,2} - N'_{ф2}) / (N'_{обш1,1} - N'_{ф1}). \quad (3)$$

Этот коэффициент определяется в дополнительном намерении по специальному эталонному препарату. При этом считается, что при неизменности условий измерений соотношение комптон-электронов и фотоэлектронов постоянно. В приборе CompuGainma предусмотрена программа автоматического вычитания импульсов, обусловленных наложением спектров, т. м. spillover. Однако в некоторых случаях к простому механическому вычитанию надо относиться осторожно и рассматривать полученную скорость счета препарата как рекогносцировочную. Точность определения N'_{np1} выражается так:

$$\delta_{N'_{np1}} = \sqrt{\frac{N'_{обш1,2} I_{ф} + N'_{ф2} I}{I_{ф} (N'_{обш1,1} - N'_{ф1})^2} + \frac{N'_{обш1,1} I_{ф} + N'_{ф1} I}{I_{ф} (N'_{обш1,1} - N'_{ф1})^2} + \frac{N'_{обш1,1} I_{ф} + N'_{ф1} I}{I_{ф} (N'_{обш1,1} - N'_{ф1})^2}} \quad (4)$$

Тогда ошибка определения N_{np2} имеет вид:

$$\delta_{N_{np2}} = \sqrt{N_{обш2} I_{т} + N_{ф2} I_{ф} + (\delta_{N'_{np1}} N'_{np1})^2}. \quad (5)$$

Скорость счета, обусловленная потоком «3», в самом младшем окне определяется еще более сложно:

$$N_{np3} = N_{обш3} - N_{ф3} - N''_{np1} - N'_{np2}, \quad (6)$$

где N''_{np1} и N'_{np2} — скорости счета, обусловленные «подсвечиванием» других изотопов в характеристическое окно изотопа «3»;

$$N''_{np1} = N_{np1} K_{1,3}, \quad (7)$$

$$N'_{np2} = N_{np2} K_{2,3} = (N'_{обш2} - N_{ф2} - N'_{np1}) (N'_{обш2,3} - N'_{ф3}) / (N'_{обш2,2} - N'_{ф2}). \quad (8)$$

Относительная ошибка скорости счета $\sigma_{N'_{np1}}$, аналогична ошибке $\sigma_{N'_{np2}}$, и определяется по формуле (4) с соответствующими обозначениями. Выражение для вычисления точности измерения второго компонента ($\sigma_{N_{np2}}$) включает в себя формулу (5):

$$\delta_{N_{np2}} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{N_{np2}}}{N_{np2}}\right)^2 + \frac{N'_{обш2,3} I_{ф} + N'_{ф3} I}{I_{ф} (N'_{обш2,3} - N'_{ф3})^2} + \frac{N'_{обш2,2} I_{ф} + N'_{ф2} I}{I_{ф} (N'_{обш2,2} - N'_{ф2})^2}} \quad (9)$$

и абсолютная ошибка скорости счета третьего препарата ($\sigma_{N_{np3}}$) равна:

$$\sigma_{N_{np3}} = \sqrt{N_{обш3} I_{т} + N_{ф3} I_{ф} + (\delta_{N'_{np1}} N'_{np1})^2 + (\delta_{N_{np2}} N'_{np2})^2}. \quad (10)$$

Чем меньше скорость счета препарата, тем больше ошибка измерения. При некотором соотношении «полезный сигнал/фон» достигается порог чувствительности данного прибора и измерение скоростей счета, близких к этому порогу, ведется с большой, порой неконтролируемой, ошибкой или требует неоправданно большого времени. При чрезмерном увеличении суммарного времени измерения ($T = t + t_{\phi}$) могут сказываться флуктуации интенсивности космической составляющей фона, при этом также перестает выполняться формула относительной ошибки [8, 18]

$$\delta_{N_{np}} = (\sqrt{N_{\text{общ}}/t + N_{\phi}/t_{\phi}})/(N_{\text{общ}} - N_{\phi}). \quad (11)$$

Малые скорости счета в раднохроматографии характерны для начала сорбционных фронтов, поэтому практически трудно определить, с какого образца начинается фронт и какова его форма в самом начале. Препарат считается условно содержащим радиоактивность, если скорость счета препарата в 3 раза превышает среднеквадратичную ошибку этого измерения [10],

$$(N_{\text{общ}} - N_{\phi}) \geq 3\sqrt{N_{\text{общ}}/t + N_{\phi}/t_{\phi}}, \quad (12)$$

однако реальная точность в ряде случаев может быть недостаточна для корректных выводов. Представляет интерес приближенная оценка числа импульсов (повторностей), необходимого для установления различий между двумя близкими скоростями счета импульсов [19]. Допустим, есть основания написать $N_{np} = (1+h)N_{\phi}$ где h — положительная малая постоянная, известная хотя бы приближенно. В этом случае вероятность обнаружить относительную разность между скоростями счета импульсов велика, если полное число импульсов ($n_{\text{общ}} = n_{\phi} + n_{np}$) удовлетворяет условно

$$n_{\text{общ}} > 2\alpha^2/h^2, \quad (13)$$

где $\alpha=1, 2, 3$ — коридор ошибок в интервалах ст. Более надежная оценка разности скоростей счёта —

$$n_{\text{общ}} > 8\alpha^2/h^2. \quad (14)$$

В общем же случае минимальная скорость счета ($N_{\text{мин}}$) препарата, которую можно измерить с заданной точностью δ_{np} при данных T и N_{ϕ} , задается формулой [17]

$$N_{\text{мин}} \sim (1+2\delta_{np}\sqrt{N_{\phi}T})/\delta_{np}^2T. \quad (15)$$

При оптимизации условий измерения активности в первую очередь необходимо правильно подобрать характеристические окна, т. е. интервалы энергий, в которых будут производиться измерения. Оптимальная ширина окна будет зависеть от скорости счета фона, эффективности регистрации излучения и коэффициента, учитывающего перекрывание спектров (для изотопов с меньшими энергиями излучений).

Рассмотрим случай регистрации излучения одного радиоактивного изотопа с помощью сцинтилляционного спектрометра. Обозначим спектральную функцию распределения импульсов фона $n_{\phi}(E)$, а функцию распределения импульсов излучения — $n_{np}(E)$. Энергии, соответствующие границам окна спектрометра, определим как E_1 и E_2 . Тогда скорость счета фона и препарата выражается в виде

$$N_{\phi} = \int_{E_1}^{E_2} n_{\phi}(E) dE, \quad N_{np} = \int_{E_1}^{E_2} n_{np}(E) dE. \quad (16)$$

Допустим, что положение границ E_1 и E_2 является оптимальным. Это значит, что данная ширина окна обеспечивает минимум выражению ошибки препарата $\delta = \sqrt{(N_{\phi} t + N_{np} t) / t N_{np}^2}$.

В наших условиях при работе на многоканальном спектрометре ширина окна определяется принципиально также, как как она определяется независимо от других окон. Функция $n_{np}(E)$, для нашего случая — это функция нормального распределения, поскольку распределение импульсов фоточасти спектра по каналам подчиняется распределению Гаусса. «Фон» будет складываться из собственного фона и для характеристических окон изотопов с энергиями средними и младшими комптоновских пьедесталов спектров других изотопов. Поэтому введем понятие «эффективный фон» ($N_{эфф}$) — как все побочные импульсы, которые необходимо вычесть из общей скорости счета ($N_{общ}$) для получения скорости счета препарата, применительно к изотопам «2» и «3» (N_{np2}, N_{np3}). Распределение импульсов собственного фона установки по энергиям определяется в дополнит ельном эксперименте. В пределах небольшого окна можно считать ать, что в среднем импульсы распределены по энергии равномерно. Энергетический спектр импульсов, отвечающих комpton-взаимодействию, будет зависеть от эффективного сечения для рассеяния фотонов (d_{σ}) в телесном угле ($d\Omega$) в направлении угла вылета электрона (θ) (в расчете на 1 электрон) [2]:

$$\frac{d_{\sigma}}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{2} \left[\frac{1}{[1 + \alpha(1 + \cos \theta)]^2} \left(1 + \cos^2 \theta + \frac{\alpha^2(1 - \cos \theta)^2}{1 + \alpha(1 - \cos \theta)^2} \right) \right], \quad (17)$$

где $\alpha = hv/mc^2$,

и от конкретных геометрических условий измерения [16] (таких, как размер кристалла, наличие и размер колодца, условия коллимации и т. п.).

Если рассматривать спектры радионуклидов ^{133}Ba , ^{54}Mn , ^{60}Co (с энергиями излучения $E_{\gamma\text{Co}} = 1,17$ и $1,33$ Мэв, $E_{\gamma\text{Mn}} = 0,84$ Мэв, основные $E_{\gamma\text{Ba}} = 0,30$ и $0,36$ Мэв, то можно ограничиться 3 упомянутыми выше факторами, определяющими ширину окна, потому что пики обратного рассеяния не попадают в характеристические окна и спектры γ -излучения меньших энергий не накладываются на спектры более жесткого излучения. Многоканальный спектрометр CompuGamma отно-

ситься к типу прибором с постоянной относительной шириной окна, поэтому зависимость номера капала от энергии носит логарифмический характер [16], это вносит соответствующие изменения в форму спектра.

Поскольку распределение амплитуд импульсов, отвечающих фотоэффекту, имеет форму острого пика, положение порогов дискриминации можно определить, используя простые приближительные оценки, например, выражения, применяемые для сравнения относительной чувствительности различной радиометрической аппаратуры. Одна из таких оценок — это фактор качества $Q = F/\sqrt{N_{\phi}}$ [8, 18]. Эффективность (F) можно охарактеризовать долей импульсов фотопика, попадающих в окно, от общего числа импульсов в фотопике.

К особенностям Comptantra относится возможность изменять ширину окна только на некоторый интервал энергии, определяемый шириной канала. Поэтому практическая работа по определению минимальной ширины окна значительно упрощается. Сначала выбирается ширина окна в один капал с наибольшим числом импульсов (определяется по спектру). Потом окно расширяют пошагово по два канала (по одному справа и слева) на каждый шаг до тех пор, пока в окно не войдет весь пик — это максимальная ширина окна. Особенностью ^{60}Co является испускание 2 близких по энергии γ -квантов на распад. Поскольку сцинтилляционный детектор обладает недостаточно высоким разрешением, то эти фотопики следуют один за другим, поэтому для увеличения эффективности счета разумно открыть окно Co так, чтобы в него вошли оба пика. При этом начальный канал выбирается по середине между пиками. Для изотопа с наибольшей энергией E_{γ} (в данной работе — ^{60}Co) в окне измеряются 2 величины — $N_{\text{общ}}$ и N_{ϕ} . Значение $N_{\text{пр}}$ дня максимального окна берется за 100% для вычисления эффективности счета. В характеристических окнах изотопов с меньшими энергиями излучения (^{133}Ba , ^{54}Mn) необходимо определить не только фоновую скорость счета и скорость счета препарата, но и скорость счета, обусловленную комптоновским взаимодействием с телом кристалла излучений более высокой энергии.

На рис. 1—3 представлены кривые, отражающие изменение фактора качества Q в зависимости от ширины окна. При некоторой ширине окна 2 последних графика имеют максимум; очевидно, именно эту ширину окна следует признать оптимальной. Фактор качества кобальтового окна ведет себя иначе: сначала показатель Q быстро растет за счет быстрого роста эффективности, потом при некоторой ширине окна рост фактора качества резко замедляется. Ширина окна, которой соответствует точка перегиба графика, является наиболее оптимальной.

В литературе, посвященной технике измерения малых активностей, распространена оценка качества аппаратуры с помощью соотношения $N_{\text{пр}}/\sqrt{N_{\phi}}$ [8]. Существуют и другие способы оценки. Например, в работе [20] предложен фактор качества $M = N_{\text{пр}}/(\sqrt{N_{\text{пр}}} + 2N_{\phi})$,

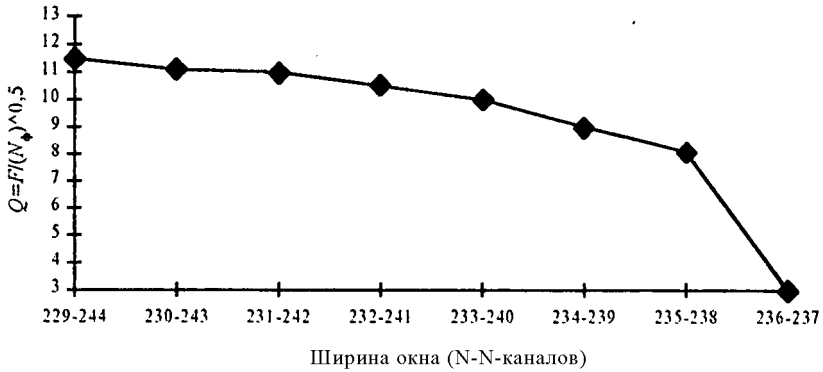


Рис. 1. Определение ширины окна для регистрации фотопика ^{60}Co с помощью фактора ϱ .

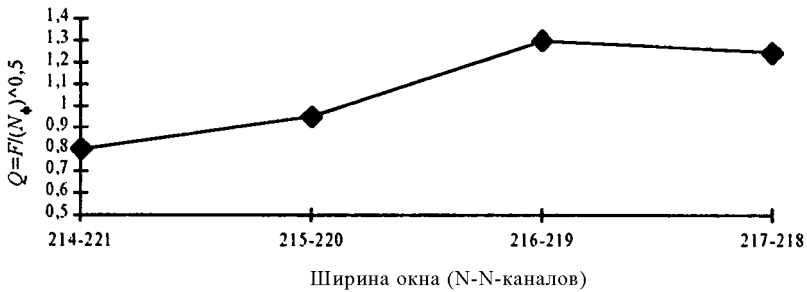


Рис. 2. Определение ширины окна для регистрации фотопика ^{54}Mn с помощью фактора ϱ .

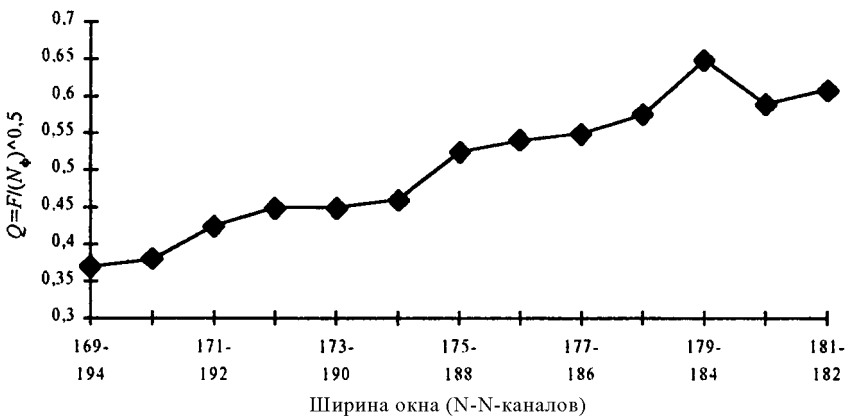


Рис. 3. Определение ширины окна для регистрации фотопика ^{133}Ba с помощью фактора ϱ .

а в работе [1] принято, что информация I , получаемая в результате измерения, может быть выражена формулой $I = \log_2(\sqrt{N_{np}} - \sqrt{N_{\phi}}) + 0,5 \log T$ при условии, что полное время измерения распределено оптимально. Слагаемое $N = \log_2(\sqrt{N_{np}} - \sqrt{N_{\phi}})$ может быть использовано как характеристика качества установки. Недостаток таких оценок заключается в том, что они зависят от активности того препарата, с помощью которого определяется N_{np} ; однако окна, рассчитанные по этим показателям, совпадают с аналогичными, выбранными по предложенной методике с учетом значений фактора Q .

При условии неизменности выбранных окон соотношение импульсов, вызванных комптон-электронами и фотоэлектронами, постоянно для каждого окна и является характеристикой данного изотопа. В связи с этим возможно снизить относительную ошибку скорости счета импульсов в младших окнах, определяемую по формулам (5), (10), за счет определения коэффициента spillover'a (K) так, чтобы его ошибкой можно было пренебречь. Погрешность при определении этого коэффициента выражается уравнением (18),

$$\delta_K = \frac{\sqrt{(N_{\text{общ1}} N_{np2}^2 + N_{\text{общ2}} N_{np1}^2)/I + (N_{\phi1} N_{np2}^2 + N_{\phi2} N_{np1}^2)/I}}{N_{np1} \cdot N_{np2}}, \quad (18)$$

поэтому общие формулы для расчета времени измерения фона и препарата будут очень громоздки. Но так как реальные значения коэффициента K в наших экспериментах составляли величину 0,25 и менее, то можно к младшему окну применить обычные оптимизационные формулы [8, 10, 15]

$$t_{np} = \frac{N_{\text{общ}} + \sqrt{N_{\phi} N_{\text{общ}}}}{\delta^2 (N_{\text{общ}} - N_{\phi})^2}, \quad t_{\phi} = t_{np} \sqrt{\frac{N_{\phi}}{N_{\text{общ}}}} \quad (19)$$

и получить для заданной точности некоторые времена, при которых ошибка скорости счета импульсом и характеристическом окне будет заведомо много меньше ошибки подсчета импульсов, отвечающих комптон-взаимодействию.

Поскольку коэффициент «подсвечивания» определяется на специальном аппарате, то можно подобрать соответствующую скорость счета, при которой времена измерения будут приемлемыми даже при задании очень малой ошибки. При существующем фоне порядка 50 имп/мин и приближенном значении коэффициента $K \approx 0,25$, при заданной скорости счета препарата порядка 5000 имп/мин и желаемой точности определения коэффициента 0,1% времена счета, рассчитанные по младшему окну $t_{np} \approx 17,5$ ч и $t_{\phi} = 3,5$ ч. Это является вполне приемлемым по всем параметрам. Подставляя рассчитанные времена в формулу (18), получаем $\delta_K \approx 0,11\%$, что превышает заданную точность на 0,01 %, т. е. погрешность определения коэффициента «подсвечивания» лимитируется ошибкой младшего окна. Чтобы избежать

возможных ошибок в связи с большим временем измерений, удобнее провести серию из k измерений фона с суммарным временем (kt), равным 17,5 ч, и воспользоваться формулой среднеквадратичной ошибки среднего результата [10]

$$D_{\bar{N}} = \sqrt{N/kt}. \quad (20)$$

Расчет времени измерения образцов и фона— наиболее важный этап оптимизации условий измерения. Собственный фон детектора Comptamata относительно высок как у любого сцинтилляционного счетчика, что затрудняет измерение малых активностей, поэтому весьма стабилен (в смысле [7]), поэтому можно пользоваться значением один раз измеренного фона для нескольких серий образцов. Если задать относительную ошибку среднего значения фона 0,1%, то необходимо для такой точности время составит (при фоне ~ 50 имп/мин) 335 ч. При точности 1% потребуется всего 3,5 ч, что осуществить гораздо проще. Точность 0,5% может быть достигнута за 13—14 ч измерений, что в некоторых случаях может быть оправдано.

Ошибку измерения фона можно игнорировать, если ее вклад в ошибку результата пренебрежимо мал. Считая допустимым некоторое систематическое преувеличение точности измерения, можно получить оценку того значения величины D_{ϕ} , при котором вариации интенсивности фона можно считать несущественными [8]:

$$D_{\phi} \leq 0,5\delta^2 N_{\text{пр}}^2. \quad (21)$$

Из неравенства следует, что порог малости ошибки фона зависит от конкретной скорости счета препарата и что при измерении малых активностей за конечное время флуктуации фона увеличивают погрешность измерений даже тогда, когда среднее значение скорости счета фона известно с большой точностью. Дисперсию фона можно приближенно определить как $D_{\phi} = \bar{N}_{\phi}/3t$, если принять, что интенсивность фона меняется в пределах $\bar{N}_{\phi} \pm \sqrt{\bar{N}_{\phi}}/t$ и значения равномерно распределены в указанном интервале.

Если фон установки постоянен и определен, то расчет времени, которое необходимо затратить на измерение скорости счета препарата, ведется по формуле [8]

$$t = N_{\text{общ}} / \delta^2 N_{\text{пр}}^2. \quad (22)$$

Ошибка измерения образца при прочих равных условиях зависит от величины скорости счета препарата, поэтому целесообразно сделать рекогносцировочное измерение (2—3 мин па образец) и выделить в отдельные группы образцы, взятые, когда концентрация радионуклидов в выходном потоке достигла плато, и те образцы, которые отвечают передним и задним концентрационным фронтам на выходной кривой. Пример такой разбивки показан на рис. 4.

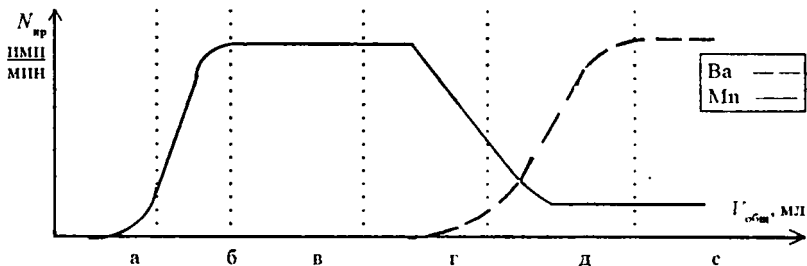


Рис. 4. Примерная разбивка образцов на группы после рекогносцировочного измерения (приведено для бинарном смеси $Ba^{+2} Mn^{+2} - Mn^{+2}$)

а — начало переднего фронта М, б — середина и «хвост» фронта Мп, в — плато Мп, г — начало фронта Ва, д — середины фронтов Ва и Мп. «хвост» заднего фронта Мп. е — плато-Ва.

Счет «образцов-плато» сопряжен с наименьшими трудностями. Прежде всего скорости счета импульсов в этих образцах далеки от $N_{мин}$, поэтому вариацией интенсивности фона можно пренебречь, и в связи с этим же времена счета препарата будут относительно небольшими при удовлетворительной точности. Рассчитанное время счета препарата будет одинаковым для всей группы.

В условиях постоянного фона и «точно» определенного коэффициента «подсвечивания» формулы ошибки результата (5), (10) значительно упрощаются:

$$\sigma_{N_{пр2}} = \sqrt{(N_{обш2} + N_{обш1})/t}, \quad (23)$$

$$\sigma_{N_{пр1}} = \sqrt{(N_{обш3} + N_{обш2} + 2N_{обш1})/t}. \quad (24)$$

Нужно отметить, что в формулу абсолютной погрешности скорости счета препарата «3» (Ва) ошибка препарата «1» (Со) входит со статистическим весом 2, т. е. точность определения Ва в значительной степени зависит от величины скорости счета в кобальтовом окне. Из этого, в частности, следует, что при внесении метки активность ^{60}Co на 1 мэкв соответствующей соли целесообразно сделать меньше таковой для ^{133}Ba (однако значительно снижать активность нельзя из-за того, что собственная эффективность сцинтиллятора уменьшается с увеличением энергии излучения [16]). Соответственно уравнениям (23), (24) относительные ошибки счета препаратов «2» и «3» выражаются как:

$$\sigma_{N_{пр2}} = \frac{\sqrt{(N_{обш2} + N_{обш1})/t}}{N_{обш2} - N_{\phi 2} - K_{1,2} N_{пр1}}, \quad (25)$$

$$\sigma_{N_{пр3}} = \frac{\sqrt{(N_{обш3} + N_{обш2} + 2N_{обш1})/t}}{N_{обш3} - N_{\phi 3} - K_{2,3} (N_{обш2} - N_{\phi 2}) - (K_{1,2} K_{2,3} + K_{1,3}) N_{пр1}}. \quad (26)$$

Поэтому времена счета препарата должны определяться как:

$$t_2 = \frac{N_{\text{обш}2} + N_{\text{обш}1}}{\delta^2(N_{\text{обш}2} - N_{\text{ф.ф}2})^2}, \quad (27)$$

$$t_3 = \frac{N_{\text{обш}3} + N_{\text{обш}2} + 2N_{\text{обш}1}}{\delta^2(N_{\text{обш}3} - N_{\text{ф.ф}3})^2}. \quad (28)$$

Чтобы определить, какой изотоп лимитирует счет и образце, т. е. по какой оптимизационной формуле рассчитывать время измерения данной серии результатов, необходимо выяснить, для какой скорости счета при всех равных условиях возникает наибольшая ошибка. Вопрос поставить так: при каких скоростях счета различных изотопов в образце при постоянной скорости счета фона и определенном коэффициенте spillover'a ошибка старших окон будет большей, чем ошибка младших:

$$\text{а) } \delta_{N_{\text{пр}2}} < \delta_{N_{\text{пр}1}}, \quad \text{б) } \delta_{N_{\text{пр}3}} < \delta_{N_{\text{пр}2}}, \quad \text{в) } \delta_{N_{\text{пр}3}} < \delta_{N_{\text{пр}1}}. \quad (29)$$

Подставляя в неравенства (29) выражения ошибок, можно прийти к следующему:

$$\text{а) } N_{\text{пр}2} > N_{\text{пр}1} \sqrt{1 + N_{\text{обш}2}/N_{\text{обш}1}}, \quad (30)$$

в этом случае при наличии 2 меток и обрате время измерения определяется скоростью счета изотопа с более жестким γ -излучением. Если принять $N_{\text{ф}1} = N_{\text{ф}2} = 50$ имп/с, $K_{12} = 0,25$ и $N_{\text{пр}1} = \text{а) } 100$ имп/с, б) 1 000 имп/с, то для выполнения условия (30) скорость счета препарата во втором окне $N_{\text{пр}2} > \text{а) } 140$ имп/с, б) 1900 имп/с. В качестве $N_{\text{пр}1}$ — можно взять то, которое определяет прибор по заложенной программе в рекогносцировочном измерении. Далее аналогично (30) получаем условия для случаев б) и в):

$$\text{б) } N_{\text{пр}3} > N_{\text{пр}2} \sqrt{\frac{N_{\text{обш}3} + N_{\text{обш}1}}{N_{\text{обш}2} + N_{\text{обш}1}} + 1} \quad (31)$$

$$\text{в) } N_{\text{пр}3} > N_{\text{пр}1} \sqrt{\frac{(N_{\text{обш}2} + N_{\text{обш}1})^2}{N_{\text{обш}3} + N_{\text{обш}2} + 2N_{\text{обш}1}}} \quad (32)$$

Для «образцов-середин-и-верхов» приемлемы те же рассуждения, если для всех 3 меток выполняется условие $N_{\text{пр}n} \gg N_{\text{min}}$. Время счета общее для данной группы рассчитывается по тем же формулам, что и для предыдущей (уравнения (27), (28) с учетом (30), (31), (32)) с тем условием, что определяется оно для образца, чреватого наибольшей погрешностью, тогда другие образцы в группе имеют заранее лучшую точность. Особенностью этой группы препаратов является то, что

в радиохроматографии образцы с активностью 90—97% от максимальной необходимо измерять с повышенной точностью (минимальная надежно определяемая разница $\varphi^* = 0,03$); в случае заднего фронта — 10—3% над плато [9], так как именно в этой области проявляются тонкие эффекты при смешанно-диффузионной кинетике в динамике сорбции и ионного обмена.

Время, необходимое для того, чтобы установить наличие разницы между 2 близкими скоростями счета импульсов, можно оценить по приближенной формуле [19]

$$t > 8\alpha^2 / N_{\text{пр. плато}} \varphi^{*2}, \quad (33)$$

где α — коридор ошибок в интервалах a , а $\alpha \varphi^*$ — минимальное надежно определяемое различие концентраций (остальные образцы, отличающиеся на величину до 10%, будут измерены заведомо точнее). Так, если $a = 3$, $N_{\text{пр. плато}} = 1000$ имп/мин, то время измерения должно быть больше 1,4 ч; если $N_{\text{пр. плато}} = 200$ имп/мин, то $t > 6,7$ ч. Для образцов с несколькими метками и несколькими веществами, приближающимися к плато, время рассчитывается для наименьшей скорости счета. Конечно, необходимо проверить, удовлетворяет ли значение времени, рассчитанное по формулам (27), (28) (с учетом (30), (31), (32) для лимитирующего счет образца), предложенному неравенству (33), если нет, то необходимо выбрать минимальную величину, являющуюся решением этого неравенства.

Если принять, что

$$\begin{aligned} N_{\text{пр. плато}} &= N_{\text{общ}} - N_{\text{эф.ф}}, \\ 0,97 N_{\text{пр. плато}} &= x N_{\text{общ}} - N_{\text{эф.ф}} \end{aligned} \quad (34)$$

и различием $N_{\text{эф.ф}}$ можно пренебречь, то ошибку разницы скоростей счета $0,03 N_{\text{пр. плато}}$ можно выразить как

$$\alpha_{N_{\text{пр. плато}}} = \sqrt{(1+x)/t N_{\text{общ}}^2 (1-x)^2}. \quad (35)$$

Из выражений (34) составляем систему уравнений:

$$\begin{cases} N_{\text{пр. плато}} = N_{\text{общ}} - N_{\text{эф.ф}} \\ 0,97 N_{\text{пр. плато}} = x N_{\text{общ}} - N_{\text{эф.ф}} \end{cases}, \quad (36)$$

решая которую, находим:

$$\begin{aligned} x &= 0,97 + \varphi^* N_{\text{эф.ф}} / N_{\text{общ}}, \\ 1 - x &= \varphi^* (1 - N_{\text{эф.ф}} / N_{\text{общ}}) \end{aligned} \quad (37)$$

и тогда время, необходимое для измерения разницы в $3\% \cdot N_{\text{пр. плато}}$, выразится формулой

$$t = \frac{2 + \varphi^* (N_{\text{эф.ф}} / N_{\text{общ}} - 1)}{\varphi^{*2} \delta^2 N_{\text{общ}} (N_{\text{эф.ф}} / N_{\text{общ}} - 1)^2}. \quad (38)$$

Когда пренебречь дисперсией фона нельзя, тогда ошибка определения активности изотопа «1» равна $\sigma = \sqrt{N_{\text{общ1}}/t + D_{\phi}} [19]$, а соответствующие погрешности для окон «2» и «3» вычисляются по формулам:

$$\delta_{N_{\text{рп.2}}} = \frac{\sqrt{[N_{\text{общ2}} + N_{\text{общ1}} + (\bar{N}_{\phi 2} + \bar{N}_{\phi 1})/3]t}}{N_{\text{общ2}} - N_{\phi \phi 2}}, \quad (39)$$

$$\delta_{N_{\text{рп.3}}} = \frac{\sqrt{[N_{\text{общ3}} + N_{\text{общ2}} + 2N_{\text{общ1}} + (\bar{N}_{\phi 3} + \bar{N}_{\phi 2} + 2\bar{N}_{\phi 1})/3]t}}{N_{\text{общ3}} - N_{\phi \phi 3}}, \quad (40)$$

Расчетные времена, необходимые для измерения препарата с заданной точностью, также включают поправку: $p \frac{Y}{\Sigma N_{\text{общ.1}} + \Sigma \bar{N}_{\phi.1}/3}$

$$t_2 = \frac{\Sigma N_{\text{общ.1}} + \Sigma \bar{N}_{\phi.1}/3}{\delta^2(N_{\text{общ2}} - N_{\phi \phi 2})^2}, \quad (41)$$

$$t_3 = \frac{\Sigma N_{\text{общ.1}} + N_{\text{общ1}} + (\Sigma \bar{N}_{\phi.1} + \bar{N}_{\phi 1})/3}{\delta^2(N_{\text{общ3}} - N_{\phi \phi 3})^2}. \quad (42)$$

В случае, когда скорость счета одного или нескольких изотопов близка к порогу чувствительности спектрометра, становится важным определить N_{min} для каждого канала, для рассчитанного или заданного времени и заданного уровня погрешности. Формула определения N_{min} на установке с постоянным фоном при условии, что флуктуация фона нельзя пренебречь дана в [8]:

$$N_{\text{min}} = [1 + \sqrt{1 + 4\delta^2 t (\bar{N}_{\phi} + D_{\phi} t)}] / 2t\delta^2. \quad (43)$$

Фон сцинтиляционной аппаратуры вообще относительно высок, и если принять достаточную величину ошибки 10%, то вклад подкоренной единицы будет очень мал и формулу (43) можно упростить (дальнейшее увеличение точности затрудняется другими типами погрешностей эксперимента, например, вариацией объема образца), тогда:

$$N_{\text{min}} = \frac{0.5 + \delta \sqrt{\bar{N}_{\phi} t + D_{\phi} t^2}}{t\delta^2}. \quad (44)$$

Для изотопов «2» и «3» необходимо ввести следующую замену:

$$N_{\phi.1} = N_{\phi \phi.1}, \quad D'_{\phi 2} = \Sigma D_{\phi.1}, \quad D'_{\phi 3} = \Sigma D_{\phi.1} + D_{\phi 1}, \quad (45)$$

поскольку явление наложения спектров в обязательном порядке будет оказывать влияние на значения N_{min} изотопов с более мягким излучением.

Знать величину N_{min} необходимо не только для определения начала фронта, но и для решений о необходимости вычитания спектров. Совершенно очевидно, что если $\Delta N \leq N_{\text{min}}$, то это вариация фона в дан-

ном окне, не влияющая на скорости счета в соседних. Расчет N_{min} дает возможность обосновать уровень минимально необходимой скорости счета исходного раствора (N_0) для любого, необходимого по условиям эксперимента, уровня. Поскольку $\varphi = N_{\text{ap}}/N_0$, то, следовательно,

$$N_0 \geq N_{\text{min}} / \varphi, \quad (46)$$

для каждого изотопа с учетом того, что $N_{\text{мин}}$ определено по формуле (44) для случая, когда количество метки с более высокой энергией находится в максимуме.

Таким образом, предлагаемая методика позволяет для любых практически важных случаев радиохроматографического эксперимента обеспечить оптимальные условия изменения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Артемьев В. В.* Приборы и техника эксперимента. 1962, № 5, с. 102. — 2. Бета- и гамма-спектроскопия. Пер. с англ./Ред. К. Зигбан. М.: Гос. над. физ.-мат. лит., 1959, с. 39—62. — 3. *Бронштейн И. Н., Семендяев К. А.* Справочник по математике. М.: Наука, 1964. — 4. *Гатаулин А. М.* Система прикладных статистико-математических методов обработан экспериментальных данных в сельском хозяйстве. Ч. 2. М.: МСХА, 1992, с. 16—24.—5. *Громов Ю. А., Каменев А. С., Попова Е. И.* Теория многокомпонентной хроматографии при внутридиффузионной кинетике и изотермах Лепгюра. М.: ВНИИЦ, 1996.— 6. *Громов Ю., Каменев А. С., Попова Е. И.* Теория многокомпонентной фронтальной хроматографии при внешнедиффузионной кинетике сорбции и изотермах Лепгюра. М.: ВНИИЦ, 1996— 7. *Дементьев В. А.* К статистике измерения малых активностей на установке с постоянным фоном. — Изв. ТСХА, 1964, вып. 6, с. 202—206. — 8. *Дементьев В. А.* Измерение малых активностей радиоактивных препаратов. М.: Атомиздат, 1967.— 9. *Каменев А. С.* Динамика фронтального ионообмена в смешанно-диффузионной кинетической области.— Изв. ТСХА, 1991, вып. 3, с. 175—185. — 10. *Каменев А. С.* Радиометрия и дозиметрия ионизирующих излучений. Метод, руководство к практикуму по с.-х. радиоэкологии. М.: МСХА, 1994.— 11. *Каменев А. С., Ионова Е. И., Шестаков Е. И.* Модифицированное уравнение кинетики для многокомпонентной фронтальной хроматографии с учетом взаимодействия в процессе межфазного массообмена. — Изв. ТСХА, 1997, вып. 1, с. 157—169. — 12. *Каменев А. С., Попова Е. И., Шестаков Е. И.* Модель динамической сорбции смесей взаимодействующих компонентов. — Изв. ТСХА, 1997, вып. 3, с. 183—196. — 13. *Каменев А. С., Рачинский В. В., Попова Е. И.* Вопрос о соответствии уравнений кинетики при построении теории динамики сорбции двух веществ. М.: ВНИИЦ, 1995.—14. *Каменев А. С., Шестаков Е. И., Попова Е. И.* Теория фронтальной динамики двух веществ при смешан-

но-диффузионной кинетике. М.: ВНИИЦ, 1995. — 15. *Прайс В.* Регистрация ядерного излучения. Пер. с англ. М.: ИЛ, 1960. — 16. Сцинтилляционный метод в радиометрии /В. О. Вяземский, И. И. Ломоносов, А. Н. Писаревский и др. — М.: Госатомиздат, 1961. — 17. *Фурман А. О., Кобазев Е. П.* Установка для измерения радиоактивных препаратов малой активности по жесткому бета-излучению. — Изв. ТСХА, 1962, вып. 5, с. 195—202. — 18. *Фурман А. О.* Практикум по применению изотопов и излучений в сельском хозяйстве, вып. III. М.: ТСХА, 1969. — 19. *Яноши Л.* Теория и практика обработки результатов измерений. 2-е изд. Пер. с англ. М.: Мир, 1968. — 20. *Reynolds S. A.* — Nucleonics. 1964, vol. 104, N 8, p. 22.

Статья поступила 27 марта 1998 г.

SUMMARY

The problem of accumulation of summary error in determining the rate of counting by the compound containing three γ -marks for $\xi_{\gamma} < \xi_{\gamma}^{\prime}$, ξ_{γ_1} is considered with simultaneous determination of counting rate in each of all isotopes on multichannel γ -spectrometer. Technique of determining statistical error in the results of measuring activity of the components under given conditions is suggested. An example of applying the formulae obtained to analysis of experimental radiochromatographic data on multicomponent dynamics of frontal ion exchange is presented.