

РАДИОАКТИВНЫЕ ИНДИКАТОРЫ В ХИМИИ

Проведение эксперимента и обработка результатов

Допущено
Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов университетов,
обучающихся
по специальности «Химия»



Обработка результатов измерения радиоактивности

Мало получить тот или иной результат — важно правильно оценить точность и надежность экспериментальных данных. Неоправданное завышение точности может привести к «открытию» каких-то эффектов там, где имеются лишь случайные колебания результатов; при занижении точности может оказаться, что не будут обнаружены действительно существующие закономерности. Некоторые приемы статистического анализа рассматриваются в этой главе.

§ 1. Погрешности измерений

1. ВИДЫ ПОГРЕШНОСТЕЙ

При измерениях радиоактивности, так же как и при измерении любых физических величин, приходится считаться с тем, что результаты измерений отягощены погрешностями того или иного происхождения.

Различают систематические, случайные и грубые погрешности.

Систематические погрешности вызываются факторами, действующими **о д и н а к о в ы м о б р а з о м** при выполнении измерений одним и тем же методом с помощью одного и того же измерительного прибора. Во всех таких измерениях систематические погрешности принимают **о д и н а к о в ы е** значения. В некоторых случаях они настолько велики, что могут совершенно исказить результат измерений. Однако всегда существует принципиальная возможность изучить систематические погрешности и полностью исключить их влияние путем изменения условий эксперимента либо введения соответствующих поправок.

В зависимости от наличия априорных сведений об их природе и размере систематические погрешности можно разделить на следующие группы.

1. Погрешности известного происхождения, которые могут быть точно определены. Такова, например, погрешность при измерении абсолютной активности, связанная с геометрическими условиями измерения, которую компенсируют путем введения геометрического коэф-

фициента η . Если конфигурация препарата и рабочей поверхности детектора достаточно проста, то геометрический коэффициент можно рассчитать с любой степенью точности. Погрешность, обусловленную разветвленностью схемы распада (ей соответствует поправка на схему распада p), также можно считать известной, по крайней мере для тех изотопов, схемы распада которых детально изучены.

2. Погрешности, природа которых известна, а точное значение не установлено. К этой группе можно отнести погрешности, связанные с вероятностью регистрации излучения в рабочем объеме детектора, ослаблением излучения в воздухе и стенке детектора, самоослаблением его в веществе препарата и обратным рассеянием от подложки. Их учитывают путем введения соответствующих коэффициентов — эффективности ϵ , ослабления k , самоослабления S , обратного рассеяния q . Эти поправочные коэффициенты определяются с помощью формул и эмпирических графиков (см. гл. 3), точность которых не превышает 10%. Дело в том, что коэффициенты ϵ , k , S , q изменяются в зависимости от геометрических условий измерения. Используемые же в работе формулы и графики справедливы лишь для какого-то определенного (к тому же обычно не указываемого) значения геометрического коэффициента. Таким образом, точные значения коэффициентов ϵ , k , S , q остаются неизвестными, можно лишь утверждать, что они отличаются от найденных с помощью формул и графиков на 10—15%. К этому же типу поправок будет относиться и геометрический коэффициент, если его определяли с помощью стандартного излучателя. Конечно, во всех рассмотренных случаях можно определить соответствующие поправки совершенно точно, однако работа такого рода зачастую требует постановки самостоятельного исследования. Поэтому, если не требуется высокая точность результата, довольствуются поправками, точное значение которых неизвестно.

3. Неизвестные исследователю погрешности. Чтобы обнаружить такие погрешности, необходимо проводить измерения различными методами. При регистрации радиоактивности источником неучитываемых погрешностей может быть рассеяние излучения от внутренних стенок защитного домика. В некоторых случаях такое отражение излучения может приводить к завышению скорости счета в два раза. Чтобы обнаружить такую погрешность, необходимо выполнить ряд измерений, помещая препарат в защитные домики разных размеров и сохраняя постоянным геометрический коэффициент. В дальнейшем следует либо вводить поправку на эту погрешность, либо работать в таких условиях, чтобы погрешность за счет рассеяния излучения от стенок была пренебрежимо мала.

К этой же группе примыкают погрешности, обусловленные неоднородностью измеряемого объекта. Источником такой неоднородности может быть, например, неравномерность распределения радиоактивного вещества по поверхности препарата, а также отличие истинной формы препарата от ожидаемой (пятно с неровными краями вместо круга). Для выявления подобных погрешностей следует поместить между препаратом и детектором щелевую диафрагму и провести несколько измерений, каждый раз поворачивая препарат на некоторый

случайный угол вокруг оси. Если результаты этих измерений обнаружат значительный разброс, необходимо пересмотреть методику приготовления препаратов либо обратиться к таким условиям измерений, при которых погрешность за счет неоднородности препарата была бы незначительна (например, располагать препарат на таком расстоянии от детектора, чтобы его можно было считать практически точечным).

Случайные погрешности обусловлены влиянием ряда причин, действие которых не одинаково в каждом опыте и не может быть учтено. В измерениях, выполненных одинаковым образом, случайные погрешности принимают различные значения. Чтобы проверить, оказывают ли случайные погрешности заметное влияние на результаты измерений, нужно несколько раз повторить измерения при одинаковых условиях опыта. Если каждый раз будут получаться несколько отличающиеся результаты, можно сделать вывод, что данные отягощены случайными погрешностями.

Вернемся к примеру с неоднородным распределением радиоактивного вещества по поверхности препарата. Если препарат измеряют однократно, то погрешность за счет его неоднородности следует рассматривать как систематическую. Но если проводят несколько измерений одного и того же препарата, каждый раз поворачивая его на некоторый угол вокруг оси и используя в качестве детектора цилиндрический счетчик или торцовый счетчик со щелевой диафрагмой, то погрешность, обусловленная неоднородностью измеряемого объекта, становится случайной. (Заметим, что так обычно и выявляют систематические погрешности. А именно, ставят эксперимент таким образом, чтобы подозреваемая систематическая погрешность могла принимать различные значения в разных опытах, т. е. стала случайной погрешностью. Если при этом рассеяние результатов существенно возрастает, то можно заключить, что в каждый результат вносится систематическая погрешность. Одновременно можно оценить предельное значение этой погрешности.)

Появление случайных погрешностей может быть связано не только со случайными колебаниями большого числа факторов, влияющих на измерения, но и с вероятностным характером самого изучаемого процесса. Так, в случае радиометрических определений наряду с другими погрешностями в результат вносится дополнительная неопределенность, обусловленная вероятностным характером радиоактивного распада. С этой неопределенностью связан минимальный уровень рассеяния, ниже которого при данных условиях измерения радиоактивности погрешность быть не может.

Нельзя заранее предсказать, чему будет равна случайная погрешность в отдельном измерении, поэтому невозможно предсказать и точную величину результата, который будет получен в данном опыте. Однако, если известен закон распределения экспериментальных результатов, содержащих случайные погрешности, то можно подсчитать вероятность того, что результат измерений окажется в пределах заданного интервала значений.

В результаты наблюдений могут вкрасться и такие погрешности, которые обусловлены лишь невнимательностью экспериментатора

(неверная запись показаний прибора, неправильное считывание отсчета со шкалы, отступления от общепринятой методики проведения работы и т. п.). Это так называемые *грѣбы погрешности*. Для устранения их необходимо соблюдать аккуратность и тщательность в работе и записях результатов. Во избежание таких погрешностей следует повторять измерения в несколько отличных условиях.

2. СЛУЧАЙНЫЕ ПОГРЕШНОСТИ. НОРМАЛЬНЫЙ ЗАКОН РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Допустим, что истинное значение измеряемой величины есть μ , а $x = \mu + v$ — результат измерения, отягощенный случайной погрешностью v , т. е. некоторая случайная величина. Обычно принимают, что результаты измерений подчиняются *нормальному закону распределения*, или *распределению Гаусса*. Этот закон можно вывести на основании следующих предположений.

1. Случайные погрешности v вызываются действием большого числа причин, каждая из которых приводит к малому по абсолютной величине элементарному отклонению $+\varepsilon$ или $-\varepsilon$.

2. Одинаковые по абсолютной величине элементарные отклонения равновероятны.

3. Причины, вызывающие элементарные отклонения, действуют независимо, т. е. вероятность того, что какая-нибудь причина дает отклонение $|\varepsilon|$, не зависит от размера элементарных отклонений, вызываемых другими причинами.

Вероятность того, что случайная величина (например, результат измерения, отягощенный случайной погрешностью) примет значение в пределах бесконечно малого интервала между x и $x + dx$, определяется как $\varphi(x)dx$, где $\varphi(x)$ — некоторая функция, называемая *плотностью вероятности*, вид которой связан с законом распределения случайной величины. Плотность вероятности нормального распределения выражается следующим образом:

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}, \quad -\infty < x < \infty. \quad (4.1)$$

В выражении (4.1) μ и σ^2 — постоянные, характеризующие кривую распределения (*параметры распределения*). Параметр μ определяет расположение центра распределения на числовой оси, это, как уже говорилось, истинное значение измеряемой величины. Параметр σ^2 служит мерой рассеяния случайной величины: кривая, описываемая уравнением (4.1), имеет две точки перегиба с абсциссами $\mu - \sigma$, $\mu + \sigma$. Величину σ^2 называют *дисперсией*, а положительное значение квадратного корня из дисперсии σ — *средним квадратическим отклонением*.

Графики плотности вероятности нормального распределения при различных значениях среднего квадратического отклонения приведены на рис. 30. Из рисунка видно, что плотность вероятности нормального распределения достигает максимума в точке μ . Наиболее вероятны значения x , близкие к μ ; по мере удаления от μ значения x становятся все менее вероятными, иначе говоря, вероятность появления случайных

погрешностей $x - \mu$ есть убывающая функция их величины. Одинаковые по абсолютному значению, но противоположные по знаку отклонения x от μ равновероятны. С уменьшением среднего квадратического отклонения кривые нормального распределения становятся более крутыми, т. е. чем меньше величина σ , тем меньше вероятность появления больших по абсолютной величине случайных погрешностей (выше точность измерений).

Так как функция $\varphi(x)$ [уравнение (4.1)] зависит от двух параметров (μ и σ^2), то каждой комбинации μ и σ^2 соответствует своя кривая. Чтобы можно было строить функции нормального распределения для

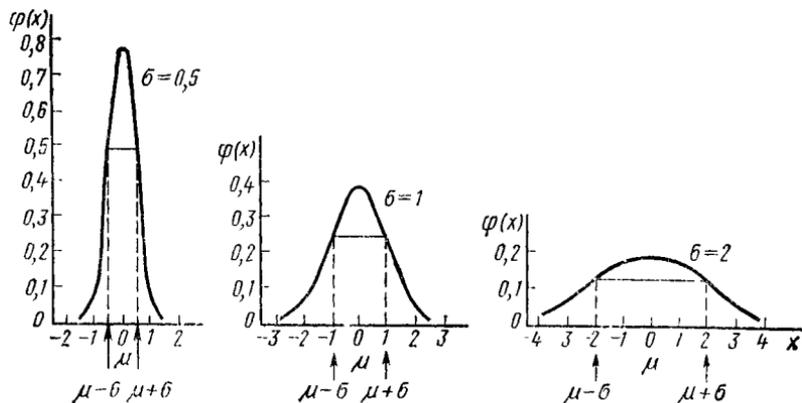


Рис. 30. Кривые нормального распределения при различных значениях σ (за начало координат принята точка μ)

любых значений μ и σ^2 , вместо случайной величины x вводят нормированную случайную величину z :

$$z = \frac{x - \mu}{\sigma}. \quad (4.2)$$

Такое преобразование эквивалентно переносу начала координат в точку μ и переходу к масштабу, выраженному в долях σ , поэтому нормированная случайная величина z имеет $\mu_z = 0$ и $\sigma_z = 1$. Плотность вероятности нормированной случайной величины, распределенной по нормальному закону, равна

$$\varphi(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{z^2}{2}}. \quad (4.3)$$

Вероятность P того, что случайная величина z окажется больше некоторого числа u_1 , но меньше u_2 , т. е. попадет в интервал (u_1, u_2) , определяется как

$$P(u_1 < z < u_2) = \int_{u_1}^{u_2} \varphi(z) dz = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{u_1}^{u_2} e^{-\frac{z^2}{2}} dz. \quad (4.4)$$

Эта вероятность численно равна площади, которая ограничена кривой распределения и прямыми, проходящими через точки u_1, u_2 параллель-

но оси ординат (рис. 31). Вся площадь между гауссовой кривой и осью абсцисс равна единице, ибо появление какого угодно значения случайной величины в интервале от $-\infty$ до $+\infty$ есть достоверное событие, вероятность которого $P = 1$.

Существуют таблицы, в которых приводятся рассчитанные по (4.4) вероятности γ того, что случайная величина z , определяемая выражением (4.2), не выйдет за пределы интервала $(-u_\gamma, +u_\gamma)$:

$$P\left(-u_\gamma < \frac{x-\mu}{\sigma} < +u_\gamma\right) = P(\mu - u_\gamma \sigma < x < \mu + u_\gamma \sigma) = \gamma. \quad (4.5)$$

Вероятность того, что значение z окажется за пределами указанного интервала, равна $1 - \gamma$. В табл. 11 приведены вероятности γ и $1 - \gamma$ для некоторых значений u_γ .

Таблица 11

Вероятности того, что нормированная случайная величина примет значения внутри интервала $(-u_\gamma, +u_\gamma)$ или выйдет за указанные пределы

u_γ	γ	$1-\gamma$	u_γ	γ	$1-\gamma$
0,500	0,383	0,617	1,96	0,950	0,050
0,675	0,500	0,500	2,58	0,990	0,010
1,000	0,683	0,317	3,00	0,997	0,003
1,640	0,900	0,100	4,00	0,9999	0,0001

Как видно из табл. 11, вероятность того, что случайная величина x попадет в интервал $(\mu - \sigma, \mu + \sigma)$, составляет 68,3%; это означает, что при достаточно большом числе измерений почти две трети результатов будут лежать в этом интервале.

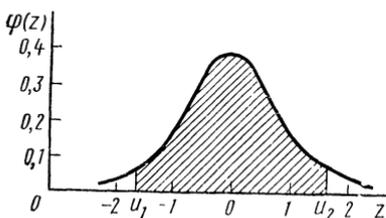


Рис. 31. Вероятность того, что нормированная случайная величина ($\mu_z=0, \sigma_z=1$), распределенная по нормальному закону, попадет в интервал (u_1, u_2)

Вероятность попадания случайной величины в интервал $(\mu - 1,96\sigma, \mu + 1,96\sigma)$ равна 95%, иными словами, примерно 5% результатов измерений выходят за пределы $\mu \pm 2\sigma$. Вероятность того, что значение случайной величины окажется в интервале $(\mu - 3\sigma, \mu + 3\sigma)$, составляет 99,7%, т. е. лишь 0,3% результатов будут отличаться от истинного значения измеряемой величины более чем на $\pm 3\sigma$.

Если известны параметры нормального распределения μ и σ^2 , то с помощью табл. 11 можно найти границы некоторого интервала, соответствующего заданной вероятности попадания результата измерения в этот интервал.

Пример 20. Пусть истинное значение регистрируемой скорости счета $\mu = 2200$ имп/мин, а среднее квадратическое отклонение $\sigma = 47$. Определим границы такого симметричного интервала, чтобы при указанных значениях μ и σ

вероятность попадания результата измерения в этот интервал равнялась $\gamma = 0,95$.

Воспользуемся соотношением (4.5). Из табл. 11 находим, что $u_{0,95} = 1,96$. Подставляя в (4.5) значения μ , σ , u_γ и γ , получим

$$P(2200 - 1,96 \cdot 47 < x < 2200 + 1,96 \cdot 47) = 0,95;$$

$$P(2200 - 92 < x < 2200 + 92) = 0,95;$$

$$P(2108 < x < 2292) = 0,95.$$

Итак, хотя мы и не в состоянии предсказать заранее значение отдельного результата, отягощенного случайной погрешностью, но в данном случае можем утверждать, что с вероятностью 95% результат отдельного измерения должен оказаться больше, чем 2108, и меньше, чем 2292, т. е. попасть в интервал 2200 ± 92 . Если число измерений велико, 95% результатов будут лежать в указанных пределах.

3. ГЕНЕРАЛЬНАЯ И ВЫБОРОЧНАЯ СОВОКУПНОСТЬ. РАСЧЕТ СРЕДНЕГО И ДИСПЕРСИИ ПО ВЫБОРОЧНЫМ ДАННЫМ

В примере 20 параметры μ и σ^2 предполагались известными, однако обычно исследователь не знает их истинных значений. Его задача как раз и состоит в том, чтобы по результатам выполненных измерений оценить величины μ и (или) σ^2 .

Поясним сказанное. Представим себе, что при данных условиях выполнено бесконечно большое число измерений одной и той же величины. Полученную бесконечную гипотетическую совокупность результатов называют *генеральной совокупностью*. Величины μ и σ^2 — параметры генеральной совокупности; их точные значения можно было бы найти, зная лишь все элементы генеральной совокупности. Истинное значение измеряемой величины μ , называемое *генеральным средним*, равно

$$\mu = \sum_{i=-\infty}^{\infty} x_i P(x_i), \quad (4.6)$$

где $P(x_i)$ — вероятность появления результата x_i . (Отрицательные значения i характеризуют те результаты измерений, которые были получены ранее некоторого условного момента, принятого за начало отсчета.) Параметр σ^2 представляет собой *генеральную дисперсию*. Генеральная дисперсия определяется равенством

$$\sigma^2 = \sum_{i=-\infty}^{\infty} (x_i - \mu)^2 P(x_i). \quad (4.7)$$

Любую совокупность результатов измерений, выполненных при данных условиях опыта, принято рассматривать как случайную выборку из генеральной совокупности, т. е. как *выборочную совокупность*. (В экспериментаторской практике опыты, результаты которых составляют выборочную совокупность, называют обычно *параллельными*.) Выборочная совокупность характеризуется значениями выборочных параметров, которые являются функциями величин, составляющих выборочную совокупность. Чтобы четко разграничивать генеральные и выборочные параметры, для обозначения генеральных параметров

используют греческие буквы, а выборочных — латинские. *Выборочное среднее* определяют как *среднее арифметическое* \bar{x} из n результатов измерений:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i. \quad (4.8)$$

Выборочную дисперсию обозначают через s_x^2 и вычисляют по формуле

$$s_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (4.9)$$

или по эквивалентной ей формуле

$$s_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2}{n}}{n-1}. \quad (4.10)$$

Знаменатель в выражениях (4.9) и (4.10) характеризует *число степеней свободы* для выборочной дисперсии. Число степеней свободы f равно числу независимых измерений минус число дополнительных связей, налагаемых на экспериментальный материал в процессе его обработки. Так, на n независимых результатов измерений при расчете среднего арифметического накладывается одна связь вида (4.8), поэтому число степеней свободы при определении выборочной дисперсии $f = n - 1$.

Нередко для характеристики разброса (рассеяния) данных указывают *относительную погрешность*, которая определяется как отношение соответствующей абсолютной погрешности к среднему значению измеряемой величины. Относительное выборочное квадратическое отклонение равно

$$\omega_x = s_x / \bar{x}. \quad (4.11)$$

Пример 21. В результате девяти измерений регистрируемой активности (каждое продолжительностью по 1 мин) получены следующие значения: 340, 308, 357, 319, 332, 308, 341, 361, 344 имп/мин. На основании этих данных рассчитаем среднее арифметическое \bar{x} , выборочную дисперсию s_x^2 и относительное квадратическое отклонение ω_x .

Чтобы упростить процедуру вычислений, представим результаты измерений в виде

$$x_i = \alpha + \omega_i, \quad (4.12)$$

где α — постоянное число, близкое к середине интервала, охватывающего выборочную совокупность. Подставляя (4.12) в (4.8) и (4.9), находим

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n (\alpha + \omega_i)}{n} = \frac{n\alpha + \sum_{i=1}^n \omega_i}{n} = \alpha + \bar{\omega}; \quad (4.13)$$

$$s_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^n [(\alpha + \omega_i) - (\alpha + \bar{\omega})]^2}{n-1} = \frac{\sum_{i=1}^n (\omega_i - \bar{\omega})^2}{n-1} = s_{\omega}^2. \quad (4.14)$$

Принимая во внимание (4.10), можно записать

$$s_x^2 = s_\omega^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \omega_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n \omega_i\right)^2}{n}}{n-1}. \quad (4.15)$$

Будем рассчитывать \bar{x} и s_x^2 по формулам (4.13) и (4.15), положив $\alpha = 335$. Промежуточные выкладки удобно располагать так, как это показано в табл. 12. Для проверки правильности вычислений можно воспользоваться очевидным соотношением:

$$\sum_{i=1}^n (\omega_i + 1)^2 = \sum_{i=1}^n \omega_i^2 + 2 \sum_{i=1}^n \omega_i + n. \quad (4.16)$$

Поэтому в табл. 12 введены дополнительные столбцы $(\omega_i + 1)$ и $(\omega_i + 1)^2$. Значения квадратов двузначных чисел взяты из табл. П.14.

Таблица 12

Вспомогательные выкладки при расчете \bar{x} и s_x^2

№ измерения	x_i	$\omega_i = x_i - 335$	ω_i^2	$\omega_i + 1$	$(\omega_i + 1)^2$
1	340	5	25	6	36
2	308	-27	729	-26	676
3	357	22	484	23	529
4	319	-16	256	-15	225
5	332	-3	9	-2	4
6	308	-27	729	-26	676
7	341	6	36	7	49
8	361	26	676	27	729
9	344	9	81	10	100
Сумма	—	-5	3025	—	3 024

Проверка: $3025 + 2(-5) + 9 = 3024$.

Подставляя в (4.13) $\alpha = 335$ и $\bar{\omega} = \frac{-5}{9} \approx -0,6$, а в (4.14) $\sum_{i=1}^n \omega_i^2 = 3025$

и $\frac{\left(\sum_{i=1}^n \omega_i\right)^2}{n} = \frac{25}{9} \approx 2,8$, находим

$$\bar{x} = 335 - 0,6 = 334,4 \approx 334;$$

$$s_x^2 = \frac{3025 - 2,8}{8} = 377,8;$$

$$s_x = 19,4; \quad w_x = \frac{19,4}{334} = 0,058.$$

При обработке результатов эксперимента необходимо всегда помнить о различии между генеральными и выборочными параметрами. Генеральные параметры являются постоянными, характеризующими закон распределения случайных величин (результатов изме-

рений, отягощенных случайными погрешностями), в то время как выборочные параметры сами суть с л у ч а й н ы е в е л и ч и н ы. Поэтому имеют место лишь приближенные равенства:

$$\mu \approx \bar{x}, \quad \sigma^2 \approx s^2, \quad (4.17)$$

которые выполняются тем точнее, чем больше число проведенных измерений.

Величины \bar{x} и s^2 представляют собой *точечные оценки* генеральных параметров, однако приближенные равенства (4.17) не дают представления о точности, с которой установлены значения μ и σ^2 . Поэтому при обработке экспериментальных данных используются методы *интервального оценивания*, позволяющие рассчитывать границы интервала, внутри которого с заданной вероятностью может находиться значение генерального параметра. Ширина такого интервала (или половина его ширины) определяет *точность* результата измерений, а вероятность того, что оцениваемый параметр будет лежать в пределах этого интервала, характеризует *надежность* оценки. Методы интервального оценивания будут рассмотрены ниже.

§ 2. Статистический характер радиоактивного распада и распределение Пуассона

В зависимости от организации эксперимента и процедуры измерений появление случайных погрешностей можно связать с теми или иными конкретными причинами. Так, например, если производят несколько измерений одного и того же препарата, не изменяя его положения, то источником случайных погрешностей могут быть колебания стабилизированного напряжения и (или) величины фона. Если при измерениях поворачивают препарат на некоторый случайный угол, используя цилиндрический счетчик или торцовый счетчик со щелевой диафрагмой, то кроме названных причин на возникновение случайных погрешностей может влиять неравномерность распределения радиоактивного вещества по поверхности препарата и (или) недостаточная четкая фиксация препарата в кассете для измеряемых образцов. Если измеряют серию препаратов, приготовленных из одинаковых объемов радиоактивного раствора, то помимо колебаний стабилизированного напряжения и фона, неоднородности препаратов и смещения их относительно счетчика на рассеяние результатов, возможно, будут оказывать влияние и факторы, связанные с методикой приготовления препаратов (точность определения объемов, неполнота осаждения и т. п.). Этот перечень можно продолжить и дальше — случайные погрешности возникают на любой стадии проведения эксперимента. Но каковы бы ни были случайные погрешности, искажающие результат отдельного измерения, в каждый результат вносится погрешность, обусловленная статистическим характером радиоактивного распада.

Радиоактивные превращения — это процесс, которому присущ вероятностный характер. Законы радиоактивного распада и накопления — статистические законы, проявляющиеся лишь для достаточно

большого числа радиоактивных ядер. Основные предположения, на основании которых можно найти закономерности, характеризующие вероятностную природу радиоактивного распада, заключаются в следующем.

1. Вероятность $p_{\Delta t}$ распада отдельного ядра за время Δt не зависит от условий, в которых ядро находилось ранее или находится в данное время, а зависит только от размера интервала Δt и для достаточно малых отрезков времени пропорциональна Δt : $p_{\Delta t} = \lambda \Delta t$ (здесь λ — коэффициент пропорциональности).

2. Вероятность $p'_{\Delta t}$ того, что одно из N ядер распадется в течение бесконечно малого интервала времени Δt , пропорциональна Δt и наличному количеству ядер: $p'_{\Delta t} = \lambda N \Delta t$, или, принимая во внимание, что ожидаемое среднее число распадов в единицу времени $\bar{a} = \lambda N$, $p'_{\Delta t} = \bar{a} \Delta t$.

3. Вероятность того, что за промежуток времени t , малый по сравнению с периодом полураспада, распадется m ядер, не зависит от того, какое количество ядер распалось в предшествующие промежутки времени равного размера.

Первое условие приводит к основному закону радиоактивного распада. Действительно, если вероятность распада отдельного ядра за время Δt определяется условием 1, то вероятность противоположного события (того, что ядро не распадется за это время) равна

$$q_{\Delta t} = 1 - p_{\Delta t} = 1 - \lambda \Delta t.$$

Но если ядро не распалось в течение времени Δt , то вероятность того, что оно не распадется в течение второго такого же интервала времени, снова равна $(1 - \lambda \Delta t)$. Вероятность же того, что ядро не распадется ни в первый, ни во второй интервалы времени, равна произведению этих вероятностей; рассуждая и далее подобным образом, получим

$$\begin{aligned} q_{2\Delta t} &= (1 - \lambda \Delta t)^2; \\ q_{3\Delta t} &= (1 - \lambda \Delta t)^3; \\ &\dots \dots \dots \\ q_{n\Delta t} &= (1 - \lambda \Delta t)^n. \end{aligned}$$

Интервал Δt можно представить как $\Delta t = (t/n)$ (промежуток времени t делится на n неперекрывающихся интервалов размером Δt). Переходя к пределу при $n \rightarrow \infty$, найдем вероятность того, что отдельное ядро не претерпит распада в течение времени t :

$$q_t = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \lambda \frac{t}{n} \right)^n = e^{-\lambda t}.$$

Из определения вероятности следует, что при многократном повторении испытаний отношение числа ядер N_t , не распавшихся за время t , к числу ядер в начальный момент времени N_0 должно колебаться около величины q_t ; так что можно записать

$$N_t / N_0 \approx e^{-\lambda t}. \quad (4.18)$$

Мы пришли к интегральной форме закона радиоактивного распада $N_t = N_0 e^{-\lambda t}$, но теперь ясно видно, что в силу статистического харак-

тера этого закона он должен выполняться лишь приближенно. Экспоненциальный характер закона распада проявляется в результате усреднения случайных отклонений числа распадающихся ядер от теоретически ожидаемого. Это можно проиллюстрировать рис. 32, на котором в полулогарифмическом масштабе нанесены результаты измерения скорости счета при определении периода полураспада ^{56}Mn (продолжительность каждого измерения 1 мин, интервал между измерениями 2 мин).

Исходя из условий 2 и 3, можно вывести закон, определяющий вероятность $P(m)$ того, что в течение промежутка времени t произойдет m актов распада, если среднее число актов распада за время t равно $\bar{a}t = \mu$:

$$P(m) = \frac{\mu^m e^{-\mu}}{m!}. \quad (4.19)$$

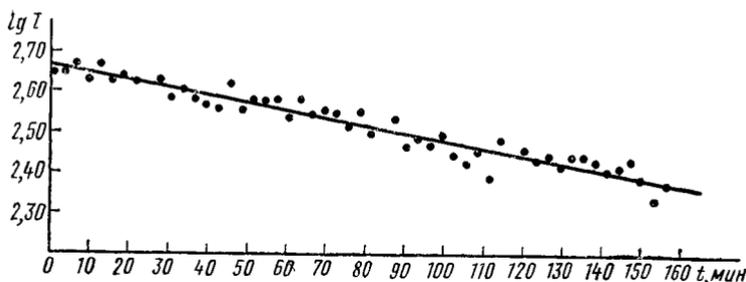


Рис. 32. Статистический характер закона радиоактивного распада

Такое распределение вероятностей называется *распределением Пуассона*. В выражение (4.19) входит только один параметр (μ), от которого зависит вид кривой пуассоновского распределения. Как уже было сказано, μ — это среднее значение случайной величины (в данном случае величины, распределенной по закону Пуассона); замечательно, что дисперсия распределения Пуассона также равна μ :

$$\sigma_{\text{пуасс}}^2 = \mu. \quad (4.20)$$

На рис. 33 показаны кривые распределения Пуассона для $\mu = 1, 5$ и 10. (Заметим, что в отличие от нормального распределения распределение Пуассона дискретно: величины m могут принимать лишь положительные целочисленные значения. Поэтому было бы правильнее изображать вероятности появления каждого значения m вертикальными отрезками. Однако для наглядности на рис. 33 через точки, соответствующие вероятностям $P(m)$, проведены плавные кривые.) Из рисунка видно, что при малых значениях μ распределение Пуассона асимметрично (максимум смещен влево), но по мере роста μ кривые становятся все более симметричными, приближаясь к виду кривой нормального распределения. Практически уже при $\mu = 10$ распределение Пуассона достаточно хорошо аппроксимируется нормальным распределением, оба параметра которого равны μ .

Если рассеяние результатов вызвано лишь статистическим характером распада, то распределение числа импульсов N , регистрируемых детектором за время t , также подчиняется закону Пуассона. А именно, вероятность $P(N)$ того, что за выбранный промежуток времени будет зарегистрировано N имп, если среднее число регистрируемых импульсов составляет \bar{N} , определяется выражением

$$P(N) = \frac{\bar{N}^N e^{-\bar{N}}}{N!} . \quad (4.21)$$

По аналогии с (4.20) дисперсия пуассоновского распределения числа регистрируемых прибором импульсов равна

$$\sigma_{\text{пуасс}}^2(N) = \bar{N} . \quad (4.22)$$

Соответствующее среднее квадратическое отклонение называют иногда *абсолютной квадратической флуктуацией*, чтобы подчеркнуть

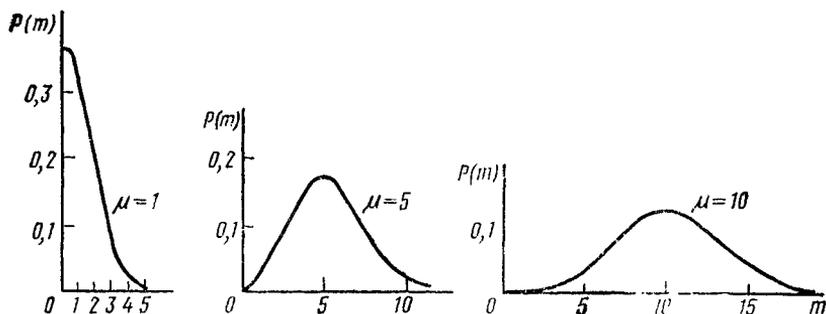


Рис. 33. Распределение Пуассона при различных значениях μ

его природу. Если в единичном опыте зарегистрировано достаточно большое число импульсов N_i , то для определения среднего квадратического отклонения вместо \bar{N} можно использовать N_i ; таким образом

$$\sigma_{\text{пуасс}}(N) = \sqrt{\bar{N}} \approx \sqrt{N_i} . \quad (4.23)$$

Как уже говорилось, величина N_i в формуле (4.23) представляет собой число импульсов, зарегистрированных прибором за t мин. В таком случае скорость счета равна

$$I_i = N_i / t . \quad (4.24)$$

Среднее квадратическое отклонение скорости счета, обусловленное статистическим характером распада (абсолютная квадратическая флуктуация), составляет

$$\sigma_{\text{пуасс}}(I) = \frac{\sigma_{\text{пуасс}}(N)}{t} = \frac{\sqrt{N_i}}{t} = \sqrt{\frac{I_i}{t}} \approx \sqrt{\frac{I_i}{t}} , \quad (4.25)$$

а относительная квадратическая флуктуация (обозначим ее греческой буквой ипсилон, υ) равна

$$\upsilon_{\text{пуасс}}(I) = \frac{\sigma_{\text{пуасс}}(I)}{I} = \frac{1}{\sqrt{It}} \approx \frac{1}{\sqrt{I_i t}}. \quad (4.26)$$

Из формулы (4.26) следует, что величина относительных погрешностей, связанных со статистическим характером распада, уменьшается с увеличением регистрируемой скорости счета I и продолжительности отдельного измерения t .

Пример 22. При измерении препарата с фоном за 3 мин было зарегистрировано 3927 имп, а при измерении фона—225 имп за 5 мин. Определим скорости счета препарата с фоном I_c и фона I_ϕ и соответствующие им значения $\sigma_{\text{пуасс}}(I)$

и $\upsilon_{\text{пуасс}}(I)$.

Исходя из условий задачи имеем

$$I_c = \frac{3927}{3} = 1309 \text{ имп/мин}, \quad I_\phi = \frac{225}{5} = 45 \text{ имп/мин}.$$

По формуле (4.25) находим

$$\sigma_{\text{пуасс}}(I_c) = \sqrt{\frac{1309}{3}} \approx 21 \text{ и } \sigma_{\text{пуасс}}(I_\phi) = \sqrt{\frac{45}{5}} = 3.$$

Аналогично по формуле (4.26) рассчитываем

$$\upsilon_{\text{пуасс}}(I_c) = \frac{21}{1309} \approx 0,016 \text{ (или } 1,6 \text{ \%)};$$

$$\upsilon_{\text{пуасс}}(I_\phi) = \frac{3}{45} \approx 0,067 \text{ (или } 6,7 \text{ \%)}.$$

Погрешность, связанная с флуктуациями радиоактивного распада, входит в выборочное среднее квадратическое отклонение s_x , которое можно рассчитать исходя из выражений (4.9) или (4.10) по следующим формулам:

$$s_I = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_i - \bar{I})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n I_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n I_i\right)^2}{n}}{n-1}}. \quad (4.27)$$

Величина $\sigma_{\text{пуасс}}$ определяет минимально возможное среднее квадратическое отклонение при заданных значениях I и t . Таким образом, в отсутствие иных источников рассеяния, кроме статистического характера радиоактивного распада,

$$s_I \approx \sigma_{\text{пуасс}}(I). \quad (4.28)$$

Заметим, что хотя в формулу (4.27) и не входит время отдельного измерения, но в силу (4.25) с увеличением t величина s_I должна уменьшаться (в среднем пропорционально \sqrt{t}), если, конечно, отсутствуют погрешности, не связанные со статистическим характером распада.

Вследствие того, что выборочное среднее квадратическое отклонение s_l — случайная величина, его значение в некоторых опытах может оказаться меньше, чем $\sigma_{\text{пуасс}(I)}$. Однако всегда следует иметь в виду, что $\sigma_{\text{пуасс}(I)}$ характеризует минимально возможное рассеяние значений скорости счета в генеральной совокупности, отвечающей выбранным условиям эксперимента.

§ 3. Некоторые методы статистического анализа

При обработке результатов эксперимента перед исследователем возникают различные задачи, для решения которых используют методы математической статистики. Наиболее типичны следующие две задачи.

1. Оценка параметров генеральной совокупности на основании выборочных данных. Эта задача была сформулирована в § 1, 3 этой главы, причем отмечалось, что вполне определенной оценкой неизвестного параметра (особенно в случае малых выборок) является интервальная оценка.

2. Проверка каких-либо предположений относительно свойств генеральных совокупностей, из которых производятся выборки (такие предположения называют *статистическими гипотезами*). Так, например, для выявления погрешностей, не связанных со статистическим характером радиоактивного распада, важно знать, подчиняются ли результаты измерения радиоактивности распределению Пуассона. Иными словами, подлежит проверке статистическая гипотеза о том, что эмпирическое распределение результатов совпадает с теоретически ожидаемым распределением Пуассона.

В этом разделе будут описаны методы интервального оценивания генерального среднего, а также процедура проверки гипотезы о пуассоновском распределении результатов.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕОРИИ ИНТЕРВАЛЬНОГО ОЦЕНИВАНИЯ. ОЦЕНКА ГЕНЕРАЛЬНОГО СРЕДНЕГО НА ОСНОВАНИИ ВЫБОРОЧНЫХ ДАННЫХ

Доверительным интервалом неизвестного параметра θ называют такой числовой интервал $(\underline{T}_n, \overline{T}_n)$, внутри которого с заранее установленной вероятностью γ может находиться значение θ , так что

$$P(\underline{T}_n < \theta < \overline{T}_n) = \gamma. \quad (4.29)$$

Нижнюю \underline{T}_n и верхнюю \overline{T}_n границы доверительного интервала называют *доверительными границами*. Доверительные границы определяются как функции от результатов n измерений, составляющих выборочную совокупность, и, вследствие случайного характера выборки, сами — случайные величины. Поэтому при многократном повторении серии измерений и положение, и ширина доверительных интервалов будут изменяться, однако в $100\gamma\%$ случаев доверительные интервалы будут покрывать истинное значение оцениваемого параметра. (Если ранее, в § 1, 2 этой главы, речь шла о вероятности попадания случайной

величины в заданный неслучайный интервал, то теперь рассматривается вероятность того, что постоянная величина θ окажется внутри случайного интервала.)

Вероятность γ того, что интервал (T_n, \bar{T}_n) содержит в себе истинное значение параметра, называется *доверительной вероятностью*, а величина

$$1 - \gamma = p \quad (4.30)$$

— *уровнем значимости*. Уровень значимости показывает, насколько часто при повторении выборки наше суждение (например, что значение генерального параметра лежит в пределах доверительного интервала) будет оказываться ошибочным. Доверительные интервалы строят обычно для 95%-ной доверительной вероятности ($\gamma = 0,95$; $p = 0,05$) или для 99%-ной доверительной вероятности ($\gamma = 0,99$; $p = 0,01$).

При оценивании генеральных параметров берутся симметрично построенные доверительные интервалы, для которых выполняются соотношения

$$P(\theta < T_n) = P(\theta > \bar{T}_n) = \frac{1 - \gamma}{2}. \quad (4.31)$$

Таким образом, задача построения доверительного интервала (4.29) сводится к нахождению нижней и верхней доверительных границ, удовлетворяющих требованию (4.31). Похожая задача рассматривалась в примере 20 с той, правда, разницей, что там рассчитывали симметричный интервал, в который с вероятностью γ может попасть результат отдельного измерения x , если известны значения μ и σ , а теперь речь будет идти, например, о построении интервала, который может накрыть значение μ , если в результате измерения получена величина x и известно значение σ .

Пример 23. В результате однократного измерения скорости счета в течение 1 мин была получена величина 340 имп/мин (взяв первый результат из примера 21). Полагая, что погрешность измерений обусловлена только статистическим характером радиоактивного распада, найдем доверительные интервалы для истинного значения скорости счета, соответствующие 95%-ной и 99%-ной доверительной вероятности.

Если погрешность измерений связана только с флуктуациями числа распадающихся ядер, то результаты измерения общего числа отсчетов должны подчиняться распределению Пуассона (4.21), а при $\bar{N} \geq 10$ — нормальному распределению со средним квадратическим отклонением (4.23) $\sigma \approx \sqrt{\bar{N}_i}$. Поэтому для построения искомого доверительного интервала можно воспользоваться соотношением (4.5). Решая неравенства в (4.5) относительно μ , получим

$$P(x - u_\gamma \sigma_x < \mu < x + u_\gamma \sigma_x) = \gamma. \quad (4.32)$$

В данном случае нижняя и верхняя границы доверительного интервала определяются формулами:

$$T_n = x - u_\gamma \sigma_x; \quad \bar{T}_n = x + u_\gamma \sigma_x.$$

Подставляя сюда значение $u_{0,95} = 1,96$, взятое из табл. 11 (стр. 88) и $\sigma_x = \sqrt{340} = 18,4$, имеем:

$$\begin{aligned} T_n &= 340 - 1,96 \cdot 18,4 = 340 - 36 = 304; \\ \bar{T}_n &= 340 + 36 = 376. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$304 < \mu < 376 \quad (\gamma = 0,95).$$

Рассчитывая интервалы при 99%-ной доверительной вероятности ($u_{0,99} = 2,58$), находим:

$$\underline{T}_n = 340 - 2,58 \cdot 18,4 = 340 - 47 = 293;$$

$$\overline{T}_n = 340 + 47 = 387;$$

$$293 < \mu < 387 \quad (\gamma = 0,99).$$

Итак, чем больше значение γ , тем выше надежность оценки, но тем больше и ширина доверительного интервала, характеризующая погрешность оценивания. Таким образом, для того чтобы охарактеризовать случайную погрешность измерений, необходимо указать ширину доверительного интервала и доверительную вероятность. Указание одного только доверительного интервала лишено смысла, поскольку его размер зависит от принятого уровня доверительной вероятности.

Строя доверительный интервал для μ на основании отдельного измерения, мы исходили из того, что результат этого измерения взят из генеральной совокупности с нормальным законом распределения. Вообще, чтобы найти доверительный интервал для генерального параметра на основании какой-либо выборочной характеристики, нужно знать закон распределения этой характеристики.

Рассмотрим методы нахождения доверительных интервалов для генерального среднего на основании выборочного среднего. Чтобы построить доверительный интервал для μ исходя из \bar{x} , необходимо знать закон распределения средних арифметических. В зависимости от того, располагает ли исследователь знанием генеральной дисперсии σ^2 , или ему известна лишь ее выборочная оценка s^2 , распределение величин \bar{x} подчиняется различным законам. Эти законы изучены для выборок из нормальных совокупностей, с которыми чаще всего приходится иметь дело на практике. Средние арифметические \bar{x} для выборок, которые содержат n элементов, взятых из нормальной совокупности с параметрами μ и σ^2 , также подчиняются нормальному распределению с тем же самым значением генерального среднего μ и генеральной дисперсией σ_x^2 , равной

$$\sigma_x^2 = \sigma^2/n. \quad (4.33)$$

Введем вместо случайной величины \bar{x} нормированную случайную величину

$$z = \frac{\bar{x} - \mu}{\sigma_x} = \frac{\bar{x} - \mu}{\sigma/\sqrt{n}}, \quad (4.34)$$

аналогичную нормированной случайной величине (4.2). Величина z распределена по нормальному закону с параметрами $\mu_z = 0$ и $\sigma_z^2 = 1$. Пользуясь таблицами нормального распределения (например, табл. 11,

стр. 88), можно найти два таких числа $-u_\gamma$, $+u_\gamma$, для которых выполняется условие

$$P = \left(-u_\gamma < \frac{\bar{x} - \mu}{\sigma/\sqrt{n}} < +u_\gamma \right) = \gamma. \quad (4.35)$$

Решая неравенство (4.35) относительно μ , находим

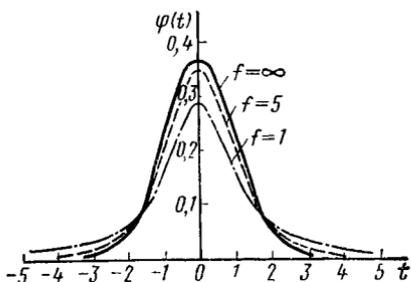
$$P \left(\bar{x} - u_\gamma \frac{\sigma}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{x} + u_\gamma \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \right) = \gamma. \quad (4.36)$$

Соотношением (4.36), можно пользоваться для интервального оценивания генерального среднего в тех случаях, когда известно значение генеральной дисперсии σ^2 .

Если значение σ^2 не известно, то распределение среднего арифметического отличается от нормального, особенно сильно в тех случаях, когда число измерений n мало. Это обусловлено появлением дополнительного источника неопределенности, связанного с тем, что вместо величины σ^2 приходится пользоваться ее выборочной оценкой s^2 , вычисляемой по формулам (4.9) или (4.10), и вместо σ_x^2 — выборочной дисперсией среднего арифметического s_x^2 , которая, по аналогии с (4.33), определяется выражением

$$s_x^2 = s^2/n. \quad (4.37)$$

Рис. 34. Кривые t-распределения при различных значениях числа степеней свободы f



с (4.33), определяется выражением

В этом случае при построении доверительных интервалов исходят из так называемого *распределения Стьюдента*, или t-распределения. Это распределение имеет случайная величина

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{\frac{s_x}{x}} = \frac{\bar{x} - \mu}{s/\sqrt{n}}. \quad (4.38)$$

Распределение Стьюдента зависит только от числа степеней свободы $f = n - 1$, связанного с выборочной дисперсией s^2 (рис. 34). Кривые распределения Стьюдента напоминают по форме кривые нормального распределения, но для малых значений f они значительно медленнее сближаются с осью абсцисс при $|t| \rightarrow \infty$. При $f = \infty$ t-распределение совпадает с нормальным.

Вероятность того, что при доверительной вероятности γ случайная величина (4.38) попадет в симметричный интервал с доверительными границами $(-t_\gamma, +t_\gamma)$, определяется выражением

$$P \left(-t_\gamma < \frac{\bar{x} - \mu}{s/\sqrt{n}} < +t_\gamma \right) = \gamma. \quad (4.39)$$

В табл. П.10 для различных γ приведены значения t_γ , которые при данном числе степеней свободы f удовлетворяют соотношению (4.39).

Решая неравенства (4.39) относительно μ , получим

$$P\left(\bar{x} - t_\gamma \frac{s}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{x} + t_\gamma \frac{s}{\sqrt{n}}\right) = \gamma. \quad (4.40)$$

Этим соотношением следует пользоваться для интервального оценивания генерального среднего в тех случаях, когда неизвестно значение генеральной дисперсии σ^2 .

Величины $u_\gamma \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$ и $t_\gamma \frac{s}{\sqrt{n}}$ называют *доверительными погрешностями* или *погрешностями среднего арифметического при доверительной вероятности γ* и обозначают символом Δ_γ . Таким образом, результат измерений следует записывать в виде

$$\bar{x} \pm \Delta_\gamma, \quad (4.41)$$

указывая при этом принятый уровень доверительной вероятности γ . Относительные погрешности среднего арифметического при доверительной вероятности γ будем обозначать символом δ_γ .

Пример 24. Три последовательных определения методом радиометрического титрования содержания фосфат-ионов в исследуемом растворе дали следующие результаты: 865, 882 и 818 мг. Определим погрешность среднего арифметического при 95%-ной доверительной вероятности.

Сначала найдем среднее арифметическое [формула (4.8)] и выборочную дисперсию [формула (4.9)]:

$$\bar{x} = \frac{865 + 882 + 818}{3} = 855;$$

$$s^2 = \frac{(865 - 855)^2 + (882 - 855)^2 + (818 - 855)^2}{3 - 1} = 1099; \quad s = 33,1.$$

Из табл. П.10 для доверительной вероятности $\gamma = 0,95$ и $f = 2$ находим $t_{0,95} = 4,30$. Погрешность среднего арифметического при доверительной вероятности $\gamma = 0,95$ равна

$$\Delta_{0,95} = t_{0,95} \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{4,30 \cdot 33,1}{\sqrt{3}} = 82.$$

Если бы для расчета значения $\Delta_{0,95}$ мы воспользовались нормальным распределением, то учитывая, что $u_{0,95} = 1,96$, получили бы существенно заниженный результат:

$$\Delta_{0,95} = \frac{1,96 \cdot 33,1}{\sqrt{3}} = 37.$$

2. ПРОВЕРКА ГИПОТЕЗЫ О ПУАССОНОВСКОМ ХАРАКТЕРЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ РАДИОАКТИВНОСТИ

Доверительный интервал можно рассматривать как интервал значений исследуемого параметра, совместимых с опытными данными и не противоречащих им. Иными словами, событие с вероятностью γ (за-

ключающиеся, например, в том, что значение генерального параметра находится внутри доверительного интервала) считают практически достоверным, а событие с вероятностью $1 - \gamma = p$ — практически невозможным. Эти положения лежат в основе проверки статистических гипотез.

Правила, устанавливающие условия, при которых проверяемую гипотезу следует отвергнуть либо отвергать не следует, называют *статистическим критерием*. Статистические критерии базируются на определенных функциях от выборочных параметров, для которых известны точные законы распределения. Процедура статистической проверки гипотез предусматривает выбор соответствующей функции и построение доверительного интервала для значений этой функции в предположении, что верна проверяемая гипотеза. Границы доверительного интервала являются критическими точками для принятого уровня значимости: если найдено из опыта значение функции E от элементов выборки окажется больше критического значения $E_{кр}$, то проверяемую гипотезу отвергают. Обычно ориентируются на 5%-ный уровень значимости ($p = 0,05$).

Для проверки гипотезы о том, что результаты измерения активности подчиняются распределению Пуассона, используется так называемое χ^2 -распределение. Это распределение имеет случайная величина

$$\chi^2 = (n-1) \frac{s^2}{\sigma^2}, \quad (4.42)$$

которую можно получить на основании выборки из n элементов, взятых из нормальной совокупности. Как и распределение Стюдента, распределение величины (4.42) зависит только от числа степеней свободы $f = n - 1$.

Вероятность того, что случайная величина (4.42) превысит некоторое предельное значение χ_p^2 , определяется установленным уровнем значимости

$$P(\chi^2 > \chi_p^2) = p. \quad (4.43)$$

В табл. П.11 приведены значения $\chi_{0,05}^2$ для 5%-ного уровня значимости в зависимости от числа степеней свободы f .

Чтобы оценить степень близости наблюдаемого распределения результатов измерения активности к распределению Пуассона, подсчитывают величину χ^2 , подставляя в (4.42) выборочную дисперсию s_f^2 , найденную из формулы (4.27), $\sigma_{acc(t)}^2 = (\bar{I}/t)$ [см. формулу (4.25)] и $f = n - 1$:

$$\chi^2 = (n-1) \frac{s_f^2}{\bar{I}/t}. \quad (4.44)$$

Если найденное таким образом экспериментальное значение χ^2 ($\chi_{эксп}^2$) превышает критическое значение для 5%-ного уровня значимости при числе степеней свободы f ,

$$\chi_{эксп}^2 > \chi_{0,05}^2(f),$$

то расхождение между эмпирическим и теоретическим (пуассоновским) распределением признают существенным.

Отклонение распределения числа регистрируемых импульсов от закона Пуассона свидетельствует о наличии случайных погрешностей, не связанных со статистическим характером распада. В этом случае оценку генерального среднего скорости счета необходимо проводить с помощью t -распределения на основании выборочного среднего квадратического отклонения s_f , вычисляемого по формуле (4.27), т. е. строить доверительный интервал вида (4.40).

Если $\chi_{\text{эксп}}^2 \leq \chi_{0,05}^2(f)$, то считают, что нет оснований отвергнуть предположение о том, что число импульсов, регистрируемых детектором за время отдельного измерения, распределено в соответствии с законом Пуассона. Стало быть, рассеяние результатов обусловлено только статистическим характером радиоактивного распада, а другие случайные погрешности, которые в зависимости от постановки эксперимента могут быть связаны с аппаратурными факторами, процедурой измерений, методикой приготовления препаратов и т. п., отсутствуют. В этом случае для оценки генерального среднего следует использовать нормальное распределение и строить доверительный интервал вида (4.36), подставляя в указанную формулу значения $\sigma_{\text{пуасс}}(t)$ из (4.25).

Пример 25. Проверим, следуют ли распределению Пуассона результаты измерения активности, приведенные в примере 21.

В примере 21 на основании данных 9 измерений продолжительностью по 1 мин было найдено: $\bar{I} = 334$ имп/мин и $s_f^2 = 378$. Здесь $f = 9 - 1 = 8$. Подставляя эти величины в (4.44), получаем

$$\chi_{\text{эксп}}^2 = 8 \frac{378}{334} = 9,06.$$

Из табл. П.11 находим: $\chi_{0,05}^2(8) = 15,51$. Таким образом,

$$\chi_{\text{эксп}}^2 = 9,06 < 15,51 = \chi_{0,05}^2(8).$$

Отсюда следует, что при 5%-ном уровне значимости данные примера 21 не противоречат предположению о пуассоновском характере распределения результатов измерений.

§ 4. Оценка точности результатов косвенных измерений

1. ЗАКОН НАКОПЛЕНИЯ ПОГРЕШНОСТЕЙ

До сих пор речь шла о результатах *непосредственных*, или *прямых*, измерений, т. е. таких измерений, при которых непосредственно определяется интересующая нас величина.

В экспериментальной работе редко удается ограничиться выполнением прямых измерений, чаще проводятся *косвенные* измерения, при которых подлежащая определению величина представляет собой некоторую функцию от непосредственно измеряемых величин, отягощенных случайными погрешностями. При измерении скорости счета образца непосредственно определяют суммарную скорость счета препарата с фоном и скорость счета фона. При экспериментальном определении

коэффициента регистрации Φ (стр. 65) находят отношение скоростей счета образцов, измеренных на данной установке, к их абсолютной активности, определяемой с помощью 4л-счетчика. В подобных случаях возникает задача оценки погрешностей косвенных измерений.

Среднее арифметическое и погрешность результата косвенных измерений можно вычислять двояко. Во-первых, можно воспользоваться методами, применяемыми для оценки погрешностей непосредственных измерений. Предположим, что нас интересует некоторая величина Y , связанная функциональной зависимостью с величинами X_1 и X_2 , которые определяются в результате прямых измерений:

$$Y = g(X_1, X_2). \quad (4.45)$$

Пусть процедура измерений организована так, что каждому измерению величины X_1 соответствует измерение величины X_2 (например, при определении регистрируемой активности препарата чередуют измерения препарата с фоном и фона по схеме: препарат — фон, препарат — фон и т. д.). Тогда по данным каждой пары измерений — x_{1i} и x_{2i} — можно рассчитать величину $y_i = g(x_{1i}, x_{2i})$ и обычными методами найти среднее арифметическое и погрешность результата косвенных измерений [см. формулы (4.8) и (4.9—4.10)], а также рассчитать доверительные интервалы (4.36) или (4.40).

Нередко требуется оценить среднее значение и погрешность функции случайных величин, зная лишь средние значения и погрешности независимых переменных. Тогда необходим другой путь расчета среднего арифметического и погрешности результата косвенных измерений, основанный на использовании *закона накопления погрешностей*. В соответствии с этим законом среднее значение и выборочную дисперсию величины Y , которая представляет собой функцию «к» независимых случайных величин X_j ,

$$Y = g(X_1, X_2, \dots, X_k), \quad (4.46)$$

можно аппроксимировать выражениями:

$$Y = g(\overline{X_1}, \overline{X_2}, \dots, \overline{X_k}) \approx g(\bar{X}_1, \bar{X}_2, \dots, \bar{X}_k); \quad (4.47)$$

$$s_Y^2 = s_g^2(x_1, x_2, \dots, x_k) = \left(\frac{\partial Y}{\partial X_1}\right)^2 s_{X_1}^2 + \left(\frac{\partial Y}{\partial X_2}\right)^2 s_{X_2}^2 + \dots + \left(\frac{\partial Y}{\partial X_k}\right)^2 s_{X_k}^2. \quad (4.48)$$

В последнем выражении $s_{X_1}^2, s_{X_2}^2, \dots, s_{X_k}^2$ — выборочные дисперсии случайных величин X_1, X_2, \dots, X_k . Заметим, что соотношение (4.48) сохраняет силу и в тех случаях, когда вместо выборочных дисперсий в него подставляют генеральные дисперсии $\sigma_{X_j}^2$ или квадраты погрешностей, вычисленных при выбранном уровне доверительной вероятности, $\Delta_{Y(X_j)}^2$.

Пример 26. Найдем скорость счета препарата за вычетом фона $I = I_c - I_\Phi$ и оценим погрешность значения I , если суммарная скорость счета препарата с фоном I_c составляла 1309 имп/мин при продолжительности измерения $t_c = 3$ мин, а скорость счета фона I_Φ равнялась 45 имп/мин при $t_\Phi = 5$ мин (см. пример 22).

Мы можем определить лишь погрешность, обусловленную статистическим характером радиоактивного распада и колебаний фона. Ограничимся пока рас-

четом абсолютной и относительной квадратической флуктуации скорости счета препарата за вычетом фона. Дифференцируя выражение $I = I_c - I_\Phi$ по I_c и I_Φ , находим

$$\frac{\partial I}{\partial I_c} = 1 \quad \text{и} \quad \frac{\partial I}{\partial I_\Phi} = -1.$$

Подставляя значения производных в формулу (4.48) и заменяя выборочные дисперсии s_j^2 дисперсиями $\sigma_{\text{пуасс}}^2(I) = I_j/t_j$ [см. формулу (4.25)], имеем

$$\sigma_{\text{пуасс}}(I) = \sqrt{\sigma_{\text{пуасс}}^2(I_c) + \sigma_{\text{пуасс}}^2(I_\Phi)} = \sqrt{\frac{I_c}{t_c} + \frac{I_\Phi}{t_\Phi}}. \quad (4.49)$$

Таким образом, в нашем примере

$$I = 1309 - 45 = 1264 \quad (\text{имп./мин});$$

$$\sigma_{\text{пуасс}}(I) = \sqrt{\frac{1309}{3} + \frac{45}{5}} = \sqrt{436,3 + 9} = \sqrt{445} \approx 21;$$

$$v_{\text{пуасс}}(I) = \frac{21}{1264} = 0,017 = 1,7\%.$$

В данном случае рассеяние, связанное со статистическим характером колебаний фона, вносит незначительный вклад в погрешность измерения препарата, которая определяется в основном погрешностью измерения суммарной скорости счета препарата с фоном. Изменив соотношение времени измерения препарата с фоном и времени измерения фона при той же общей продолжительности измерений $t = t_c + t_\Phi = 8$ мин, можно уменьшить значение $\sigma_{\text{пуасс}}(I)$. Например, при $t_c = 7$ мин и $t_\Phi = 1$ мин получим

$$\sigma_{\text{пуасс}}(I) = \sqrt{\frac{1309}{7} + \frac{45}{1}} = \sqrt{187 + 45} = \sqrt{232} \approx 15.$$

Вопрос о выборе оптимальной длительности измерений препарата с фоном и фона будет обсужден в следующем разделе.

Относительную погрешность результата косвенных измерений можно вычислить по обычной формуле, подобной (4.11). Бывают случаи, когда легче сразу определить относительную погрешность функции ряда случайных величин. Почленно разделив уравнение (4.48) на Y^2 и замечая, что $\frac{1}{Y} \frac{\partial Y}{\partial X} = \frac{\partial}{\partial X} (\ln Y)$, получим выражение для относительного выборочного квадратического отклонения результата косвенных измерений:

$$\omega_Y^2 = \omega_g^2(x_1, x_2, \dots, x_n) = \left[\frac{\partial}{\partial x_1} (\ln Y) \right]^2 s_{x_1}^2 + \left[\frac{\partial}{\partial x_2} (\ln Y) \right]^2 s_{x_2}^2 + \dots + \left[\frac{\partial}{\partial x_n} (\ln Y) \right]^2 s_{x_n}^2. \quad (4.50)$$

В это соотношение вместо выборочных дисперсий можно подставить генеральные дисперсии $\sigma_{x_j}^2$ (тогда получится выражение для относительного генерального квадратического отклонения v) или квадраты доверительных погрешностей $\Delta_{Y(x_j)}^2$ (тогда получится выражение для относительной погрешности значения Y , соответствующей выбранному уровню доверительной вероятности, δ_Y).

Если относительная погрешность вычислена по формуле (4.50), то не имеет смысла прибегать к прямому расчету абсолютной погрешности по формуле (4.48) — ее удобнее определять из очевидного соотношения

$$s_Y = \bar{y} w_Y. \quad (4.51)$$

Нетрудно убедиться, что для функций вида

$$Y = \frac{X_1 X_2}{X_3} \quad (4.52)$$

относительное выборочное квадратическое отклонение равно

$$w_Y = \sqrt{w_{X_1}^2 + w_{X_2}^2 + w_{X_3}^2}. \quad (4.53)$$

Соотношение (4.53) сохраняет вид и в тех случаях, если вместо величин w^2 подставить v^2 или δ^2 .

Пример 27. При измерении препарата, приготовленного из $v = 0,5$ мл раствора, скорость счета I , исправленная на фон, составила 1264 имп/мин, причём относительная квадратическая флуктуация была равна 1,7% (использованы данные примеров 22 и 26). Найдем значение скорости счета, отнесенное к 1 мл радиоактивного раствора (объемную удельную активность $I_{уд} = I/v$), и оценим погрешность результата при 95%-ной доверительной вероятности, если известно, что относительная погрешность отбора проб* при $\gamma = 0,95$ не превышает 2%. Имеем

$$I_{уд} = \frac{I}{v} = \frac{1264}{0,5} = 2528 \text{ (имп/мин} \cdot \text{мл)}.$$

Поскольку указанная в условиях погрешность отбора проб соответствует 95%-ной доверительной вероятности, то и относительную флуктуацию скорости счета следует пересчитать для $\gamma = 0,95$. Для этого достаточно умножить величину $v_{пуасс}(I) = 0,017$ на $u_{0,95} = 1,96$. Заменяя в выражении (4.53) относительные квадратические отклонения w величинами относительных погрешностей при 95%-ной доверительной вероятности $\delta_{0,95}$, находим

$$\delta_{0,95}(I_{уд}) = \sqrt{(1,96 \cdot 0,017)^2 + 0,02^2} = \sqrt{0,0015} = 0,039.$$

По аналогии с (4.51)

$$\Delta_{0,95}(I_{уд}) = I_{уд} \delta_{0,95}(I_{уд}) = 99.$$

Следовательно, при 95%-ной доверительной вероятности

$$I_{уд} = (2528 \pm 99) \text{ имп/мин} \cdot \text{мл}.$$

2. ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОЙ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ ПРЕПАРАТА С ФОНОМ И ФОНА

В примере 26 было показано, что точность определения скорости счета препарата за вычетом фона зависит от того, каким образом общее время измерения $t = t_c + t_\phi$ распределено между измерением препа-

* При работе с приборами, на которых показания считываются с градуированной шкалы (в частности, при отборе проб раствора с помощью пипеток), нередко в грубом приближении принимают, что половина цены деления шкалы равна погрешности, соответствующей 95%-ной доверительной вероятности. Таким образом, при отборе 0,25 мл раствора пипеткой на 1 мл с ценой деления 0,01 мл относительная погрешность при $\gamma = 0,95$ будет составлять приблизительно $0,005/0,25 = 0,02$.

рата с фоном и измерением фона. Поэтому возникает задача выбора оптимального соотношения между временем измерения препарата с фоном и временем измерения фона, которое обеспечивало бы минимальную величину погрешности в определении скорости счета препарата при фиксированном t .

Рассмотрим выражение (4.49) для абсолютной квадратической флуктуации скорости счета препарата за вычетом фона (в предположении, что рассеяние результатов обусловлено только статистическим характером распада и колебаний фона). Продифференцируем (4.49):

$$d\sigma_{\text{пyac}}(t) = \frac{1}{2\sigma_{\text{пyac}}(t)} \left(-\frac{I_c}{t_c^2} dt_c - \frac{I_\Phi}{t_\Phi^2} dt_\Phi \right).$$

Используя условие минимума погрешности $d\sigma_{\text{пyac}}(t) = 0$, имеем

$$-\frac{I_c}{t_c^2} dt_c - \frac{I_\Phi}{t_\Phi^2} dt_\Phi = 0. \quad (4.54)$$

Так как общая продолжительность измерений постоянна ($t = t_c + t_\Phi = \text{const}$), то

$$dt_c + dt_\Phi = 0.$$

Подставляя $dt_c = -dt_\Phi$ в (4.54), находим

$$t_c/t_\Phi = \sqrt{I_c/I_\Phi}. \quad (4.55)$$

Используя полученное соотношение, можно рассчитать продолжительность измерений препарата с фоном и фона, необходимую для того, чтобы погрешность скорости счета препарата не превышала заданной величины. Пусть задана относительная флуктуация скорости счета при доверительной вероятности γ , равная

$$\delta_\gamma(I_c - I_\Phi) = u_\gamma \sqrt{\frac{I_c}{t_c} + \frac{I_\Phi}{t_\Phi}}. \quad (4.56)$$

[Эта формула получается путем деления выражения (4.49) на $I = I_c - I_\Phi$ и умножения на коэффициент u_γ , соответствующий принятому уровню доверительной вероятности.] Возводя в квадрат обе части (4.56) и используя соотношение (4.55) для подстановок

$$t_\Phi = t_c \frac{\sqrt{I_\Phi}}{\sqrt{I_c}} \text{ и } t_c = t_\Phi \frac{\sqrt{I_c}}{\sqrt{I_\Phi}},$$

после несложных преобразований найдем:

$$t_c = u_\gamma^2 \frac{I_c + \sqrt{I_c I_\Phi}}{\delta_\gamma^2 (I_c - I_\Phi)^2}; \quad t_\Phi = u_\gamma^2 \frac{I_\Phi + \sqrt{I_c I_\Phi}}{\delta_\gamma^2 (I_c - I_\Phi)^2}. \quad (4.57)$$

Подчеркнем, что входящая в эти равенства величина δ_γ выражена в долях единицы.

С помощью формул (4.57) искомую продолжительность измерений препарата с фоном t_c и фона t_Φ находят следующим образом. Грубо измеряют в течение 1 мин скорость счета препарата с фоном и фона.

Значения I_c , I_ϕ , а также u_γ , соответствующее выбранному уровню доверительной вероятности γ , и заданное δ_γ подставляют в формулы (4.57). Вычисленные значения t_c и t_ϕ округляют до целого числа минут (обычно с избытком) и производят точные измерения в течение этих периодов времени. Если полученное расчетное время измерения достаточно велико, то можно разбить его на несколько промежутков равной величины. (Конечно, в отсутствие других источников погрешностей, кроме статистического характера распада и колебаний фона, увеличение числа измерений при сохранении их общей продолжительности не будет влиять на точность результатов. Тем не менее, такое разбиение может оказаться полезным хотя бы для проверки пуассоновского характера распределения результатов.) В том, что препарат измерен с заданной точностью, можно убедиться, обрабатывая результаты измерений по формуле (4.56).

Пример 28. В результате предварительного определения скорости счета препарата с фоном и фона были получены значения $I_c = 1300$ имп/мин и $I_\phi = 47$ имп/мин. Рассчитаем продолжительность измерений препарата с фоном и фона, необходимую для того, чтобы относительная флуктуация скорости счета препарата при доверительной вероятности $\gamma = 0,95$ не превышала 3%.

Подставляя I_c , I_ϕ , $\delta_{0,95} = 0,03$ и $u_{0,95} = 1,96$ в формулы (4.57), находим:

$$t_c = 1,96^2 \frac{1300 + \sqrt{1300 \cdot 47}}{0,03^2 (1300 - 47)^2} = 3,84 \frac{1300 + 247}{9 \cdot 10^{-4} \cdot 1,57 \cdot 10^8} = 4,2 \text{ мин} \approx 5 \text{ мин};$$

$$t_\phi = 1,96^2 \frac{47 + \sqrt{1300 \cdot 47}}{0,03^2 (1300 - 47)^2} = 3,84 \frac{47 + 247}{9 \cdot 10^{-4} \cdot 1,57 \cdot 10^8} = 0,8 \text{ мин} \approx 1 \text{ мин}.$$

Условия этого примера соответствуют данным, которые были приведены в примере 26 ($I_c = 1309$ имп/мин, $I_\phi = 45$ имп/мин). Там же было показано, что при таких значениях скоростей счета препарата с фоном и фона и продолжительности измерений $t_c = 3$ мин и $t_\phi = 5$ мин относительная квадратическая флуктуация скорости счета препарата v составляет 1,7% (и, следовательно, $\delta_{0,95} = 1,96 v = 3,3\%$). Теперь мы видим, что оптимальный выбор продолжительности измерений позволяет достичь более высокой точности (3%) и снизить общее время измерения с 8 до 6 мин.

При выборе оптимальной продолжительности измерений удобно пользоваться графиками либо таблицами, где приводится общее число импульсов N , которое должно быть зарегистрировано при измерении препарата с фоном и фона в зависимости от заданной точности результата и от отношения скорости счета препарата с фоном к скорости счета фона.

В табл. П.12 табулированы величины N_c и N_ϕ для различных значений I_c/I_ϕ и относительных погрешностей при 95%-ной доверительной вероятности. Выбор продолжительности измерений с помощью подобных таблиц осуществляют так. Предварительно измеряют в течение одной минуты скорости счета препарата с фоном и фона и находят отношение I_c/I_ϕ . Затем из таблицы определяют общее число импульсов при измерении препарата с фоном и фона, которое должно быть зарегистрировано при заданной величине относительной флуктуации ско-

рости счета. Разделив найденное в таблице общее число импульсов на величину скорости счета, получают искомую продолжительность измерений.

Пример 29. На основании данных примера 28 рассчитаем значения t_c и t_ϕ с помощью табл. П.12.

Имеем: $I_c = 1300$ имп/мин, $I_\phi = 47$ имп/мин, $\delta_{0,95} = 3\%$.

Отношение скорости счета препарата с фоном к скорости счета фона равно

$$I_c/I_\phi = 1300/47 \approx 3)$$

Из табл. П.12 для $I_c/I_\phi = 30$ и $\delta_{0,95} = 3\%$ находим: $N_c = 5400$ имп, $N_\phi = 40$ имп. Отсюда (как и в предыдущем примере)

$$t_c = \frac{5400}{1300} = 4,2 \approx 5 \text{ мин};$$

$$t_\phi = \frac{40}{47} = 0,9 \approx 1 \text{ мин}.$$

В специальной литературе часто приводятся графики и таблицы, предназначенные для определения суммарного числа импульсов, которое обеспечивает требуемую точность регистрации. Однако следует иметь в виду, что все эти графики и таблицы построены в предположении, что задана относительная квадратическая флуктуация, а не относительная флуктуация, соответствующая доверительной вероятности γ . При пользовании такими графиками и таблицами доставляемые ими значения N_c и N_ϕ необходимо умножить на u_γ^2 (при $\gamma = 0,95$ $u_\gamma = 1,96$ и $u_\gamma^2 = 3,84 \approx 4$).

3. ФУНКЦИЯ ДЛЯ ВЫБОРА ОПТИМАЛЬНОГО РЕЖИМА РАБОТЫ РАДИОМЕТРИЧЕСКОЙ АППАРАТУРЫ

Если счетная характеристика используемого детектора не имеет плато (как это бывает, например, при работе со сцинтилляционными счетчиками), то возникает задача выбора рабочего режима, который обеспечивал бы оптимальность регистрации излучения. Эта задача осложняется тем, что само понятие оптимального режима часто определяется неоднозначно. Рассмотрим наиболее общий подход к проблеме выбора оптимальных условий работы радиометрической аппаратуры.

В экспериментальной работе стремятся получить результаты с наибольшей точностью, которая может быть достигнута при данных условиях эксперимента. Поэтому представляется естественным принять за оптимальный такой режим работы счетчика, при котором (при фиксированном общем времени измерения препарата с фоном и фона) погрешность измерения скорости счета препарата за вычетом фона была бы минимальна. Если продолжительности измерения препарата с фоном t_c и фона t_ϕ выбраны в соответствии с формулами (4.57), то общее время измерения равно

$$t = t_c + t_\phi = \frac{u_\gamma^2}{\delta_\gamma^2} \frac{I_c + 2\sqrt{I_c I_\phi} + I_\phi}{(I_c - I_\phi)^2} = \frac{u_\gamma^2}{\delta_\gamma^2} \frac{1}{(\sqrt{I_c} - \sqrt{I_\phi})^2}, \quad (4.58)$$

откуда

$$\frac{u_{\gamma}^2}{\delta_{\gamma}^2 t} = (\sqrt{I_c} - \sqrt{I_{\Phi}})^2. \quad (4.59)$$

Это выражение связывает относительную флуктуацию скорости счета препарата за вычетом фона δ_{γ} и общую продолжительность измерений препарата с фоном и фона t с суммарной скоростью счета препарата вместе с фоном I_c и скоростью счета фона I_{Φ} (u_{γ} — постоянный коэффициент, соответствующий принятому уровню доверительной вероятности γ).

Для выбора оптимального режима работы радиометрической аппаратуры используют функцию

$$K = (\sqrt{I_c} - \sqrt{I_{\Phi}})^2. \quad (4.60)$$

Рассчитывают величину K для разных режимов и выбирают в качестве рабочего тот режим, при котором K достигает максимума. Достоинством функции оптимизации K является ее универсальность: как видно из сопоставления (4.59) и (4.60), при максимальном значении K обеспечивается минимальная погрешность в определении I при заданной общей продолжительности измерений и, наоборот, минимальное общее время измерения при заданной погрешности.

Заметим, что функция I^2 / I_{Φ} (с нахождением максимума этой функции связывают иногда отыскание оптимального порога дискриминации сцинтилляционных детекторов) — частный случай функции оптимизации K ; ее можно получить из (4.58) при условии $I \ll I_{\Phi}$ ($I_c \approx I_{\Phi}$).

Пример 30. При постоянном коэффициенте усиления и напряжении на ФЭУ искали оптимальное значение порога дискриминации для сцинтилляционного счетчика. Полученные при этом данные представлены в табл. 13.

Т а б л и ц а 13

Зависимость скорости счета от уровня дискриминации

Уровень дискриминации, u_d , В	Скорость счета препарата вместе с фоном, I_c , имп/мин	Скорость счета фона I_{Φ} , имп/мин
5	10 070	1301
6	8 155	357
7	8 064	315
8	7 495	338

Определим оптимальный порог дискриминации. По формуле (4.60) находим:

$$U_d = 5В \quad K = (\sqrt{10070} - \sqrt{1301})^2 = (100,3 - 36,1)^2 = 4122;$$

$$U_d = 6В \quad K = (\sqrt{8155} - \sqrt{357})^2 = (90,3 - 18,9)^2 = 5098;$$

$$U_d = 7В \quad K = (\sqrt{8064} - \sqrt{315})^2 = (89,8 - 17,8)^2 = 5184;$$

$$U_d = 8В \quad K = (\sqrt{7495} - \sqrt{338})^2 = (86,6 - 18,4)^2 = 4651.$$

Таким образом, в качестве оптимального (рабочего) значения порога дискриминации следует выбрать $U_d = 7В$.

§ 5. Оценка параметров линейной зависимости методами регрессионного анализа

Нередко возникают задачи определения объективных значений постоянных a, b, c, \dots в аналитическом выражении функции, которое ищут на основании экспериментальных данных. Для решения подобных задач наиболее часто используют специальный вычислительный прием, называемый методом наименьших квадратов (при этом предполагается, что вид функциональной зависимости известен). Однако, как было показано ранее, мало определить какую-либо физическую величину, необходимо еще оценить погрешность полученного значения. Сочетание метода наименьших квадратов с математико-статистическими методами оценки получило название *регрессионного анализа*. В этом разделе будет рассмотрен простейший случай регрессионного анализа — построение линейного уравнения для одной независимой переменной.

Пусть имеется совокупность экспериментальных значений величины y в зависимости от величины x :

$$\begin{array}{l} x: x_1 \quad x_2 \quad x_3 \quad \dots \quad x_m \\ y: y_1 \quad y_2 \quad y_3 \quad \dots \quad y_m \end{array}$$

Предположим, известно, что связь между величинами x и y можно выразить линейным уравнением

$$y = a + bx. \quad (4.61)$$

При подстановке экспериментальных значений x_i и y_i в уравнение (4.61) правая часть практически всегда будет отличаться от левой. Таким образом, по значениям, полученным для нескольких экспериментальных точек, можно написать соотношения:

$$\begin{aligned} y_1 - a - bx_1 &= \varepsilon_1; \\ y_2 - a - bx_2 &= \varepsilon_2; \\ &\dots \dots \dots \\ y_m - a - bx_m &= \varepsilon_m. \end{aligned}$$

Величины отклонений ε_i зависят как от случайных погрешностей измерений, так и от выбора определенных значений параметров a и b (коэффициентов регрессии). Наиболее вероятные значения коэффициентов регрессии получаются при условии, что сумма квадратов отклонений будет наименьшей, $\sum_{i=1}^m \varepsilon_i^2 = \min$, т. е.

$$\sum_{i=1}^m (y_i - a - bx_i)^2 = \min \quad (4.62)$$

Поскольку условиям минимума отвечают специальным образом выбранные значения параметров a и b , можно взять соответствующие производные и приравнять их к нулю:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial a} \left[\sum_{i=1}^m (y_i - a - bx_i)^2 \right] &= \sum_{i=1}^m 2(y_i - a - bx_i)(-1) = 0 \\ \frac{\partial}{\partial b} \left[\sum_{i=1}^m (y_i - a - bx_i)^2 \right] &= \sum_{i=1}^m 2(y_i - a - bx_i)(-x_i) = 0 \end{aligned} \right\} \quad (4.63)$$

Тем самым определено наилучшее значение величин a и b , и как постоянные они могут быть вынесены теперь за знак суммы; выполняя несложные преобразования, находим:

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i=1}^m y_i - ma - b \sum_{i=1}^m x_i &= 0 \\ \sum_{i=1}^m x_i y_i - a \sum_{i=1}^m x_i - b \sum_{i=1}^m x_i^2 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (4.64)$$

Решая систему уравнений (4.64) относительно a и b , приходим к следующим соотношениям:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^m y_i \sum_{i=1}^m x_i^2 - \sum_{i=1}^m x_i \sum_{i=1}^m x_i y_i}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i \right)^2}, \quad (4.65)$$

$$b = \frac{m \sum_{i=1}^m x_i y_i - \sum_{i=1}^m x_i \sum_{i=1}^m y_i}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i \right)^2}, \quad (4.66)$$

где m — число экспериментальных точек, каждой из которых соответствует эмпирическая величина $y_i = f(x_i)$.

Если подставить значения a и b , которые были рассчитаны по формулам (4.65) и (4.66), в (4.61), то можно найти значения \hat{y}_i , предсказываемые линейным уравнением, полученным по методу наименьших квадратов. Дисперсия, характеризующая рассеяние экспериментальных значений y_i относительно соответствующих точек на прямой \hat{y}_i , определяется выражением

$$s_0^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (y_i - \hat{y}_i)^2}{m-2}, \quad (4.67)$$

а дисперсии коэффициентов регрессии — выражениями

$$s_a^2 = \frac{s_0^2 \sum_{i=1}^m x_i^2}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i \right)^2}, \quad (4.68)$$

$$s_b^2 = \frac{s_0^2 m}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i \right)^2}. \quad (4.69)$$

Зная величины s_a^2 и s_b^2 , можно оценить погрешность значений a и b при доверительной вероятности γ :

$$\Delta_{\gamma}(a) = t_{\gamma} s_a, \quad (4.70)$$

$$\Delta_{\gamma}(b) = t_{\gamma} s_b, \quad (4.71)$$

где t_{γ} — доверительные границы распределения Стьюдента при числе степеней свободы $f = m - 2$ (см. табл. П.10).

При обработке материала методом наименьших квадратов исходные данные и результаты промежуточных расчетов удобно записывать так, как показано в табл. 14. В этой таблице три последних столбца служат для проверки правильности расчета сумм. Для каждой строки таблицы должно выполняться равенство

$$(x_i + y_i)^2 = x_i^2 + 2x_i y_i + y_i^2, \quad (4.72)$$

а для всей таблицы в целом — равенства

$$\sum_{i=1}^m (x_i + y_i) = \sum_{i=1}^m x_i + \sum_{i=1}^m y_i \quad (4.73)$$

и

$$\sum_{i=1}^m (x_i + y_i)^2 = \sum_{i=1}^m x_i^2 + 2 \sum_{i=1}^m x_i y_i + \sum_{i=1}^m y_i^2. \quad (4.74)$$

Чтобы убедиться в правильности вычисления коэффициентов a и b пользуются соотношением

$$\bar{y} = a + b\bar{x}. \quad (4.75)$$

[Заметим, что при вычислении значений \bar{x} и \bar{y} необходимо брать на одну — две значащие цифры больше, чем в значениях x и y , иначе из-за ошибок округления равенство (4.75) не будет выполняться.]

Указанная процедура расчетов целесообразна в процессе обучения, а также в тех случаях, когда вычисления проводятся вручную. Если в распоряжении экспериментатора имеется автоматическая счетная машина, с помощью которой можно суммировать произведения, то получают окончательные значения сумм без записи промежуточных результатов. Для проверки правильности вычислений используют выражения (4.73)—(4.75) либо последнее из них. Форма записи результатов для этого случая показана в табл. 15.

Расположение материала при расчете коэффициентов регрессии методом наименьших квадратов

Номер опыта	x	y	x^2	xy	y^2	$x+y$	$(x+y)^2$	$x^2+2xy+y^2$
1	x_1	y_1	x_1^2	x_1y_1	y_1^2	$x_1 + y_1$	$(x_1 + y_1)^2$	$x_1^2 + 2x_1y_1 + y_1^2$
2	x_2	y_2	x_2^2	x_2y_2	y_2^2	$x_2 + y_2$	$(x_2 + y_2)^2$	$x_2^2 + 2x_2y_2 + y_2^2$
...
i	x_i	y_i	x_i^2	x_iy_i	y_i^2	$x_i + y_i$	$(x_i + y_i)^2$	$x_i^2 + 2x_iy_i + y_i^2$
...
m	x_m	y_m	x_m^2	x_my_m	y_m^2	$x_m + y_m$	$(x_m + y_m)^2$	$x_m^2 + 2x_my_m + y_m^2$
Суммы по столбцам	$\sum_{i=1}^m x_i$	$\sum_{i=1}^m y_i$	$\sum_{i=1}^m x_i^2$	$\sum_{i=1}^m x_iy_i$	$\sum_{i=1}^m y_i^2$	$\sum_{i=1}^m (x_i + y_i)$	$\sum_{i=1}^m (x_i + y_i)^2$	—
Среднее	\bar{x}	\bar{y}	Проверка расчета сумм: $\sum_{i=1}^m x_i + \sum_{i=1}^m y_i = \sum_{i=1}^m (x_i + y_i); \quad \sum_{i=1}^m x_i^2 + 2 \sum_{i=1}^m x_iy_i + \sum_{i=1}^m y_i^2 = \sum_{i=1}^m (x_i + y_i)^2$					
	$\frac{\sum_{i=1}^m y_i}{\sum_{i=1}^m x_i^2}$		$\sum_{i=1}^m x_iy_i$		$\sum_{i=1}^m x_i^2$	$a = \frac{(1)}{(3)}$		
	$\frac{\sum_{i=1}^m x_i}{\sum_{i=1}^m x_iy_i}$		$\sum_{i=1}^m x_i$	$\sum_{i=1}^m y_i$	$(\sum_{i=1}^m x_i)^2$	$b = \frac{(2)}{(3)}$		
	Разность (1)		Разность (2)		Разность (3)			

Проверка расчета коэффициентов a и b : $\bar{y} = a + b\bar{x}$.

**Сокращенная форма записи при расчете значений a и b
методом наименьших квадратов**

Номер опыта	x	y	$x+y$	$\Sigma x = \dots$ $\Sigma x^2 = \dots$ $\Sigma y = \dots$
1	x_1	y_1	$x_1 + y_1$	Проверка $\Sigma xy = \dots \quad \Sigma(x+y) - \Sigma x - \Sigma y = \dots$ $\Sigma y^2 = \dots \quad \Sigma(x+y)^2 - \Sigma x^2 - 2\Sigma xy - \Sigma y^2 = \dots$
2	x_2	y_2	$x_2 + y_2$	
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	
i	x_i	y_i	$x_i + y_i$	
m	x_m	y_m	$x_m + y_m$	
Среднее	\bar{x}	\bar{y}	—	

$$a \text{ [формула (3.65)]} = \dots$$

$$b \text{ [формула (3.66)]} = \dots$$

$$\text{Проверка: } a + b\bar{x} - \bar{y} = \dots$$

Результаты вычислений при оценке погрешности коэффициентов регрессии представляют в виде табл. 16. С целью проверки правильности расчетов величину

$$(m-2) s_0^2 = \sum_{i=1}^m (y_i - \hat{y}_i)^2$$

находят также по формуле

$$(m-2) s_0^2 = \sum_{i=1}^m y_i^2 - \bar{y} \sum_{i=1}^m y_i - \frac{b}{m} \left(m \sum_{i=1}^m x_i y_i - \sum_{i=1}^m x_i \sum_{i=1}^m y_i \right). \quad (4.76)$$

Такую проверку выполнить легко, поскольку все величины, которые входят в правую часть выражения (4.76), были вычислены ранее (см. табл. 14 или 15).

При обработке материала методом наименьших квадратов (так же, впрочем, как и при выполнении любых других расчетов) следует соблюдать аккуратность в записи результатов вычислений. Небрежная запись часто является источником ошибок в расчетах. Совершенно необходимо проверять правильность вычислений. Надо привыкнуть к мысли, что если расчет проведен однократно, без проверки, то он попросту не выполнен. Результаты таких расчетов ни в коем случае нельзя использовать в работе.

Пример 31. При определении давлений насыщенного пара $^{131}\text{Вг}$ радиометрическим методом с использованием $^{131}\text{Вг}$ были получены следующие данные:

T , К	288,7	293,3	297,9	301,4	305,6	309,6
p , мм рт. ст.	3,98	6,53	9,43	11,5	16,4	24,2

Рассчитаем методом наименьших квадратов зависимость вида $\lg p = a + \frac{b}{T}$ и оценим погрешности коэффициентов a и b для 95%-ной доверительной вероятности.

**Расположение материала при вычислении погрешности
коэффициентов регрессии**

Номер опыта	u	bx	$\hat{y}=a+bx$	$y-\hat{y}$	$(y-\hat{y})^2$
1	y_1	bx_1	$a+bx_1$	$y_1-\hat{y}_1$	$(y_1-\hat{y}_1)^2$
2	y_2	bx_2	$a+bx_2$	$y_2-\hat{y}_2$	$(y_2-\hat{y}_2)^2$
·	·	·	·	·	·
i	y_i	bx_i	$a+bx_i$	$y_i-\hat{y}_i$	$(y_i-\hat{y}_i)^2$
·	·	·	·	·	·
m	y_m	bx_m	$a+bx_m$	$y_m-\hat{y}_m$	$(y_m-\hat{y}_m)^2$
Сумма					$\sum_{i=1}^m (y_i-\hat{y}_i)^2$

$$\text{Проверка: } \sum_{i=1}^m y_i^2 - \bar{y} \sum_{i=1}^m y_i - \frac{b}{m} \left(m \sum_{i=1}^m x_i y_i - \sum_{i=1}^m x_i \sum_{i=1}^m y_i \right) = \sum_{i=1}^m (y_i - \hat{y}_i)^2$$

$$s_0^2 \text{ (формула 4.67)} = \dots$$

$$s_a^2 \text{ (формула 4.68)} = \dots$$

$$s_0^2 \sum_{i=1}^m x_i^2 = \dots$$

$$s_b^2 \text{ (формула 4.69)} = \dots$$

$$s_0^2 m = \dots$$

$$t_\gamma \text{ (табл. П. 10)} = \dots$$

$$\Delta_{\gamma(a)} \text{ (формула 4.70)} = \dots$$

$$\Delta_{\gamma(b)} \text{ (формула 4.71)} = \dots$$

Будем проводить вычисления в соответствии со схемами, указанными в табл. 14 и 16. В качестве независимой переменной возьмем величину $x = \frac{1}{T} \times \times 10^3$, а в качестве зависимой переменной — величину $y = \lg p$. Процедура обработки линейной зависимости $y = a + bx$ методом наименьших квадратов показана в табл. 17.

При вычислении значений x^2 , xy и их сумм, а также произведений, которые входят в формулу (4.65) и (4.66), результаты ни в коем случае нельзя округлять. Это связано с тем, что разности в числителе и знаменателе этих формул могут оказаться весьма малыми, и в таком случае погрешности округления сильно исказят значения коэффициентов a и b . Не допускается округления и значений y^2 , $(x+y)^2$ и их сумм, необходимых для проверки правильности вычислений. При расчете коэффициентов a и b первоначально берут несколько «лишних» значащих цифр, что также необходимо для проверки правильности расчетов по формулам (4.75) и (4.76). (Впрочем до тех пор, пока не определена погрешность значений a и b , все равно остается неясным, каким количеством значащих цифр можно ограничиться при записи результатов обработки материала.)

Рассчитывая погрешности коэффициентов a и b , обычно берут не более двух значащих цифр. В нашем примере найдено $\Delta_{0,95(a)} = 1,3$, $\Delta_{0,95(b)} = 0,38$. После этого значения коэффициентов a и b записывают таким образом, чтобы последняя значащая цифра соответствовала младшему разряду погрешности. Ищем: $a = 11,8 \pm 1,3$, $b = -3,23 \pm 0,38$.

Обработка экспериментальных данных методом наименьших квадратов

Номер опыта	$x = \frac{1}{T} \cdot 10^3$	$y = \lg p$	x^2	xy	y^2	$x+y$	$(x+y)^2$	$x^2+2xy+y^2$	b_x	$\hat{y}=a+bx$	$y-\hat{y}$	$(y-\hat{y})^2$	
1	3,46	0,60	11,9716	2,0760	0,3600	4,06	16,4836	16,4836	-11,18	0,61	-0,01	0,0001	
2	3,41	0,81	11,6281	2,7621	0,6561	4,22	17,8084	17,8084	-11,01	0,78	0,03	0,0009	
3	3,36	0,97	11,2896	3,2592	0,9409	4,33	18,7489	18,7489	-10,85	0,94	0,03	0,0009	
4	3,32	1,06	11,0224	3,5192	1,1236	4,38	19,1844	19,1844	-10,72	1,07	-0,01	0,0001	
5	3,27	1,21	10,6929	3,9567	1,4641	4,48	20,0704	20,0704	-10,56	1,23	-0,02	0,0004	
6	3,23	1,38	10,4329	4,4574	1,9044	4,61	21,2521	21,2521	-10,43	1,36	0,02	0,0004	
Суммы по столбцам	20,05	6,03	67,0375	20,0306	6,4491	26,08	113,5478	—	—	—	—	0,0028	
Среднее	3,3417	1,005	Проверка: $20,05 + 6,03 = 26,08$ $67,0375 + 2 \cdot 20,0306 + 6,4491 = 113,5478$						Проверка: $6,4491 - 1,005 \cdot 6,03 =$ $\frac{(-3,2265)(-0,7179)}{6} = 0,0028$				

$$\Sigma y \Sigma x^2 = 404,236125$$

$$m \Sigma xy = 120,1836$$

$$m \Sigma x^2 = 402,2250$$

$$\Sigma x \Sigma xy = 401,613530$$

$$\Sigma x \Sigma y = 120,9015$$

$$(\Sigma x)^2 = 402,0025$$

$$\frac{2,622595}{0,2225}$$

$$\frac{-0,7179}{0,2225}$$

$$\frac{0,2225}{0,2225}$$

$$a = \frac{2,622595}{0,2225} = 11,787$$

$$b = \frac{-0,7179}{0,2225} = -3,2265$$

$$\text{Проверка: } a + b\bar{x} = 11,787 - 3,2265 \cdot 3,3417 = 11,787 - 10,782 = 1,005 = \bar{y}$$

$$s_0^2 = 0,0007$$

$$s_0^2 \Sigma x^2 = 0,0469$$

$$s_0^2 m = 0,0042$$

$$s_a^2 = \frac{0,0469}{0,2225} = 0,2108; s_a = 0,467$$

$$s_b^2 = \frac{0,0042}{0,2225} = 0,0189; s_b = 0,138$$

$$t_{0,95}(4) = 2,78$$

$$\Delta_{0,95(a)} = 2,78 \cdot 0,467 = 1,3$$

$$\Delta_{0,95(b)} = 2,78 \cdot 0,138 = 0,38$$

Итак, нами получено уравнение

$$y = (11,8 \pm 1,3) - (3,23 \pm 0,38)x.$$

Подставляя сюда $y = \lg p$ и $x = \frac{1}{T} \cdot 10^3$, находим искомое уравнение:

$$\lg p = (11,8 \pm 1,3) - \frac{(3230 \pm 380)}{T}.$$

§ 6. Обработка результатов эксперимента

При проведении работ с использованием радиоактивных индикаторов следует иметь в виду, что систематические и случайные погрешности, возникающие на различных этапах эксперимента, могут значительно превышать как погрешности, обусловленные статистическим характером распада, так и суммарные погрешности радиометрических определений. Возможны также погрешности, которые в экспериментах, проводимых в строго одинаковых условиях, выступают как систематические, а при варьировании условий эксперимента — как случайные (о переходе систематических погрешностей в случайные говорилось в § 1, 1 этой главы). Объективная оценка точности и надежности получаемых данных может быть найдена только в результате повторения всего эксперимента в несколько различающихся условиях (например, при определении растворимости следует варьировать время контакта осадка с раствором, условия разделения фаз, величину удельной активности исходного меченого соединения и т. п.). На основании результатов параллельных экспериментов рассчитывают среднее и дисперсию (см. гл. 4, § 1, 3) и находят погрешность среднего арифметического при заданной доверительной вероятности (см. гл. 4, § 3, 1). Если параллельные опыты выполняются в одних и тех же условиях, то нужно иметь в виду, что получаемая на основании этих данных оценка точности будет характеризовать лишь минимальный уровень рассеяния значений определяемой величины.

В тех случаях, когда невозможно повторение всего эксперимента от начала до конца, выполняют параллельные определения на отдельных этапах работы и оценивают точность окончательного результата с помощью закона накопления погрешностей (см. § 4, 1 этой главы). При этом погрешность результата косвенных измерений также может оказаться заниженной, если не были учтены какие-либо источники рассеяния. Тем не менее оценка погрешности результата на основании закона накопления погрешностей бывает очень полезна, так как позволяет выявить те экспериментальные операции, которые приводят к наиболее значительному рассеянию результатов. Чтобы снизить погрешность результата косвенных измерений, при выполнении этих операций следует увеличивать число параллельных либо добиваться уменьшения погрешностей отдельного измерения путем усовершенствования методики работы. Закон накопления погрешностей целесообразно использовать и на стадии планирования эксперимента, когда предстоит выбрать методику, которая давала бы наиболее точные результаты.

Пример 32. Оценим точность, с которой может быть найдена абсолютная активность препарата по результатам измерения его регистрируемой активности на установке с цилиндрическим счетчиком Гейгера—Мюллера. Геометрический коэффициент установки определен с помощью стандартного препарата, абсолютная активность которого известна. Измеряемый и стандартный препараты содержат различные β -радиоактивные изотопы с простыми схемами распада. Эффектами самоослабления и обратного рассеяния можно пренебречь.

Сравним полученный результат с точностью определения абсолютной активности методом относительных измерений.

Если с помощью счетчика Гейгера—Мюллера определена регистрируемая активность (скорость счета) β -радиоактивного препарата с простой схемой распада, причем известно, что поправками на самоослабление и обратное рассеяние можно пренебречь, то абсолютную активность этого препарата можно найти по формуле

$$a = \frac{I}{2,22 \cdot 10^6 \eta k},$$

где η — геометрический коэффициент; k — поправочный коэффициент ослабления β -излучения. При экспериментальном определении геометрического коэффициента (в предположении, что соблюдаются условия, для которых справедливо предыдущее выражение) используют формулу

$$\eta = \frac{I_{ст}}{a_{ст}(\text{расп/мин}) k_{ст}} = \frac{I_{ст}}{2,22 \cdot 10^6 a_{ст}(\text{мкКи}) k_{ст}}.$$

Здесь $I_{ст}$, $a_{ст}$, $k_{ст}$ — соответственно регистрируемая активность, абсолютная активность и поправочный коэффициент ослабления β -излучения стандартного препарата. Комбинируем выражения для a и η , находим

$$a = \frac{I}{I_{ст}} \frac{k_{ст}}{k} a_{ст}.$$

На основании (4.52) и (4.53) можно записать выражение для относительной погрешности рассматриваемой функции. Если исходить из относительных погрешностей, соответствующих 95%-ной доверительной вероятности, $\delta = \delta_{0,95}$, то в соответствии с законом накопления погрешностей имеем

$$\delta_a^2 = \delta_I^2 + \delta_{I_{ст}}^2 + \delta_{k_{ст}}^2 + \delta_k^2 + \delta_{a_{ст}}^2.$$

Зададимся разумными значениями относительных погрешностей δ . Будем полагать, что при регистрации активности отсутствуют погрешности, не связанные со статистическим характером распада, и что относительные флуктуации скоростей счета I и $I_{ст}$ при доверительной вероятности $\gamma = 0,95$ не превышают 3%, $\delta_I = \delta_{I_{ст}} = 0,03$. (В примере 28 было показано, что такая относительная флуктуация имеет место хотя бы в том случае, когда суммарная скорость счета препарата с фоном равняется 1300 имп/мин при $I_{ф} \approx 50$ имп/мин, если продолжительность измерения препарата с фоном составляет 5 мин, а продолжительность измерения фона 1 мин.) Относительные погрешности определения поправочных коэффициентов ослабления с помощью эмпирического графика или (при малых относительных толщинах поглотителя) экспоненциальной зависимости примем равными $\delta_k = \delta_{k_{ст}} = 0,15$. Если абсолютную активность стандартного препарата устанавливали с помощью 4 π -счетчика, то можно полагать, что относительная погрешность величины $a_{ст}$, такая же, как и относительные погрешности измерения скоростей счета, например, $\delta_{a_{ст}} = 0,03$. Используя эти значения, получим

$$\begin{aligned} \delta_a &= \sqrt{0,03^2 + 0,03^2 + 0,15^2 + 0,15^2 + 0,03^2} = \\ &= \sqrt{0,0009 + 0,0009 + 0,0225 + 0,0225 + 0,0009} = \sqrt{0,0477} = 0,22; \quad \gamma = 0,95. \end{aligned}$$

Мы нашли, что относительная погрешность определения абсолютной активности рассматриваемым методом при 95%-ной доверительной вероятности со-

ставляет 22%. При измерении абсолютной активности препарата, содержащего изотоп со сложной схемой распада, величина δ_a будет еще больше. Как видно из выполненного расчета, основной вклад в величину δ_a вносят погрешности, связанные с определением поправочных коэффициентов ослабления δ_R и $\delta_{R_{ст}}$. Погрешности, связанные с определением I , $I_{ст}$ и $a_{ст}$, вносят незначительный вклад в погрешность результата косвенных измерений: даже если положить $\delta_I = \delta_{I_{ст}} = \delta_{a_{ст}} = 0,07$, то δ_a возрастет всего до 24%. Следовательно, при использовании этого метода не имеет смысла стремиться к значительному снижению погрешностей прямых радиометрических определений; в большинстве случаев можно проводить измерения каждого образца продолжительностью по 1 мин.

Обратимся теперь к методу относительных измерений. Если стандартный препарат, активность которого $a_{ст}$ известна, и препарат, активность которого a предстоит определить, содержат одинаковые изотопы, то

$$a = \frac{I}{I_{ст}} a_{ст},$$

где I и $I_{ст}$ — регистрируемые активности. В соответствии с законом накопления погрешностей

$$\delta_a^2 = \delta_I^2 + \delta_{I_{ст}}^2 + \delta_{a_{ст}}^2,$$

т. е. погрешность величины a зависит только от погрешностей прямых радиометрических определений. Пусть, как и прежде, $\delta_I = \delta_{I_{ст}} = \delta_{a_{ст}} = 0,03$, тогда $\delta_a = \sqrt{0,0009 + 0,0009 + 0,0009} = \sqrt{0,0027} = 0,05$; $\gamma = 0,95$. В этом случае уже не безразлично, с какой точностью найдены значения I , $I_{ст}$ и $a_{ст}$. Если, например, положить $\delta_I = \delta_{I_{ст}} = \delta_{a_{ст}} = 0,07$, то погрешность величины a возрастет с 5 до 12%.

Когда определяющими являются погрешности радиометрических определений, важно выяснить, отсутствуют ли погрешности, не связанные со статистическим характером радиоактивного распада. Как было показано в § 2 этой главы, такие погрешности могут возникать на самых различных этапах экспериментальной работы; они нарушают пуассоновский характер распределения результатов измерения радиоактивности. Поэтому обязательно проверяют, можно ли считать, что результаты измерения активности распределены по закону Пуассона (см. § 3, 2 этой главы).

Последовательность операций при измерениях может различаться в зависимости от условий проведения эксперимента. Опишем две наиболее характерные ситуации.

1. Измеряется серия препаратов, приготовленных одним и тем же способом на разных стадиях эксперимента или в различных экспериментах. Для проверки гипотезы о пуассоновском характере распределения результатов измерений радиоактивности проводят ~ 10 измерений скорости счета (вместе с фоном) одного из препаратов, каждый раз поворачивая его на некоторый случайный угол. Если с помощью χ^2 -критерия показано, что нет оснований отвергнуть предположение о распределении результатов в соответствии с законом Пуассона, то для остальных препаратов рассчитывают оптимальную продолжительность измерений, необходимую для того, чтобы при доверительной вероятности γ относительная флуктуация $\delta_{\gamma(I)}$ не превышала заданной величины (см. § 4, 2 этой главы). Можно поступить иначе — приготовить

препарат с такой скоростью счета, чтобы при фиксированном времени измерения была достигнута требуемая точность регистрации. Скорость счета препарата находят, задавая величиной фона, временем измерения и относительной флуктуацией скорости счета при доверительной вероятности γ , $\delta_\gamma = \delta_{\gamma(t)}$:

$$I_c = \left(\frac{u_\gamma}{\delta_\gamma \sqrt{t}} + \sqrt{I_\Phi} \right)^2. \quad (4.77)$$

Здесь I_c — суммарная скорость счета препарата с фоном; I_Φ — скорость счета фона; u_γ — коэффициент, соответствующий принятому уровню доверительной вероятности; t — общая продолжительность измерения, равная сумме времени измерения препарата с фоном t_c и времени измерения фона t_Φ [соотношение между t_c и t_Φ определяется выражением (4.55)].

Формулу (4.77) можно получить, решая уравнение (4.59) относительно I_c .

Пример 33. Предполагается определять растворимость SrSO_4 , используя изотоп ^{89}Sr . В распоряжении экспериментатора имеется установка, фон которой равен 50 имп/мин. Рассчитаем с помощью формулы (4.77), какова должна быть скорость счета препарата, приготовленного из насыщенного раствора $^{89}\text{SrSO}_4$, если требуется, чтобы относительная флуктуация скорости счета препарата при 95%-ной доверительной вероятности составляла 10%, а общее время измерений препарата с фоном и фона не превышало 2 мин.

Имеем $\gamma = 0,95$; $\delta_\gamma = 0,10$; $t = 2$ мин, $I_\Phi = 50$ имп/мин. Из таблиц нормального распределения (например, из табл. 11) находим значение $u_{0,95} = 1,96$. Подставляя эти значения в формулу (4.77), получаем

$$I_c = \left(\frac{1,96}{0,10 \sqrt{2}} + \sqrt{50} \right)^2 = 21^2 = 441 \text{ (имп/мин);}$$

$$I = I_c - I_\Phi = 441 - 50 = 391 \approx 400 \text{ имп/мин.}$$

Выполнив измерения регистрируемой активности в течение требуемого времени, рассчитывают погрешности средних значений скоростей счета при доверительной вероятности γ . Если единственным источником рассеяния является статистический характер радиоактивного распада, то погрешности равны (см. § 2; 3,1 и 4,1 этой главы):

$$\Delta_\gamma(I_c) = \pm u_\gamma \frac{\sigma_{\text{пуасс}}(I_c)}{\sqrt{n_c}} = \pm u_\gamma \sqrt{\frac{\bar{I}_c}{n_c t_c}}, \quad (4.78)$$

$$\Delta_\gamma(I_\Phi) = \pm u_\gamma \frac{\sigma_{\text{пуасс}}(I_\Phi)}{\sqrt{n_\Phi}} = \pm u_\gamma \sqrt{\frac{\bar{I}_\Phi}{n_\Phi t_\Phi}}, \quad (4.79)$$

$$\begin{aligned} \Delta_\gamma(I_c - I_\Phi) &= \pm \sqrt{\Delta_\gamma^2(I_c) + \Delta_\gamma^2(I_\Phi)} = \\ &= \pm u_\gamma \sqrt{\frac{\sigma_{\text{пуасс}}^2(I_c)}{n_c} + \frac{\sigma_{\text{пуасс}}^2(I_\Phi)}{n_\Phi}} = \pm u_\gamma \sqrt{\frac{\bar{I}_c}{n_c t_c} + \frac{\bar{I}_\Phi}{n_\Phi t_\Phi}}, \quad (4.80) \end{aligned}$$

где n_c и n_ϕ — число измерений препарата с фоном и фона. Если $n_c = n_\phi = n$, то

$$\Delta_\gamma(I_c - I_\phi) = \pm u_\gamma \sqrt{\frac{\sigma_{\text{пуасс}}^2(I_c) + \sigma_{\text{пуасс}}^2(I_\phi)}{n}}. \quad (4.81)$$

В тех случаях, когда использование критерия χ^2 показывает, что эмпирическое распределение результатов измерения радиоактивности существенно отличается от распределения Пуассона, нет смысла находить оптимальную продолжительность измерений или готовить препарат с заданной скоростью счета. Достаточно провести несколько (чем больше, тем лучше) измерений каждого препарата и фона продолжительностью по 1 мин. Естественно, что для того препарата, который использовали при проверке пуассоновского характера распределения результатов, дальнейшие измерения проводить не нужно, поскольку для него уже получена достаточно большая выборочная совокупность значений I_c .

Если присутствуют погрешности, не связанные со статистическим характером распада, то погрешность результата оценивают с помощью t -распределения на основании выборочного среднего квадратического отклонения s_I (см. § 3, 1 этой главы):

$$\Delta_\gamma(I_c) = \pm t_{\gamma, f_c} \frac{s_{I_c}}{\sqrt{n_c}}, \quad (4.82)$$

$$\Delta_\gamma(I_\phi) = \pm t_{\gamma, f_\phi} \frac{s_{I_\phi}}{\sqrt{n_\phi}}, \quad (4.83)$$

где t_{γ, f_c} и t_{γ, f_ϕ} — доверительные границы распределения Стьюдента при доверительной вероятности γ и числе степеней свободы $f_c = n_c - 1$ и $f_\phi = n_\phi - 1$ (см. табл. П.10). Погрешность скорости счета препарата за вычетом фона, соответствующую доверительной вероятности γ , рассчитывают по формуле (см. § 4,1 этой главы)

$$\Delta_\gamma(I_c - I_\phi) = \pm \sqrt{\Delta_\gamma^2(I_c) + \Delta_\gamma^2(I_\phi)}, \quad (4.84)$$

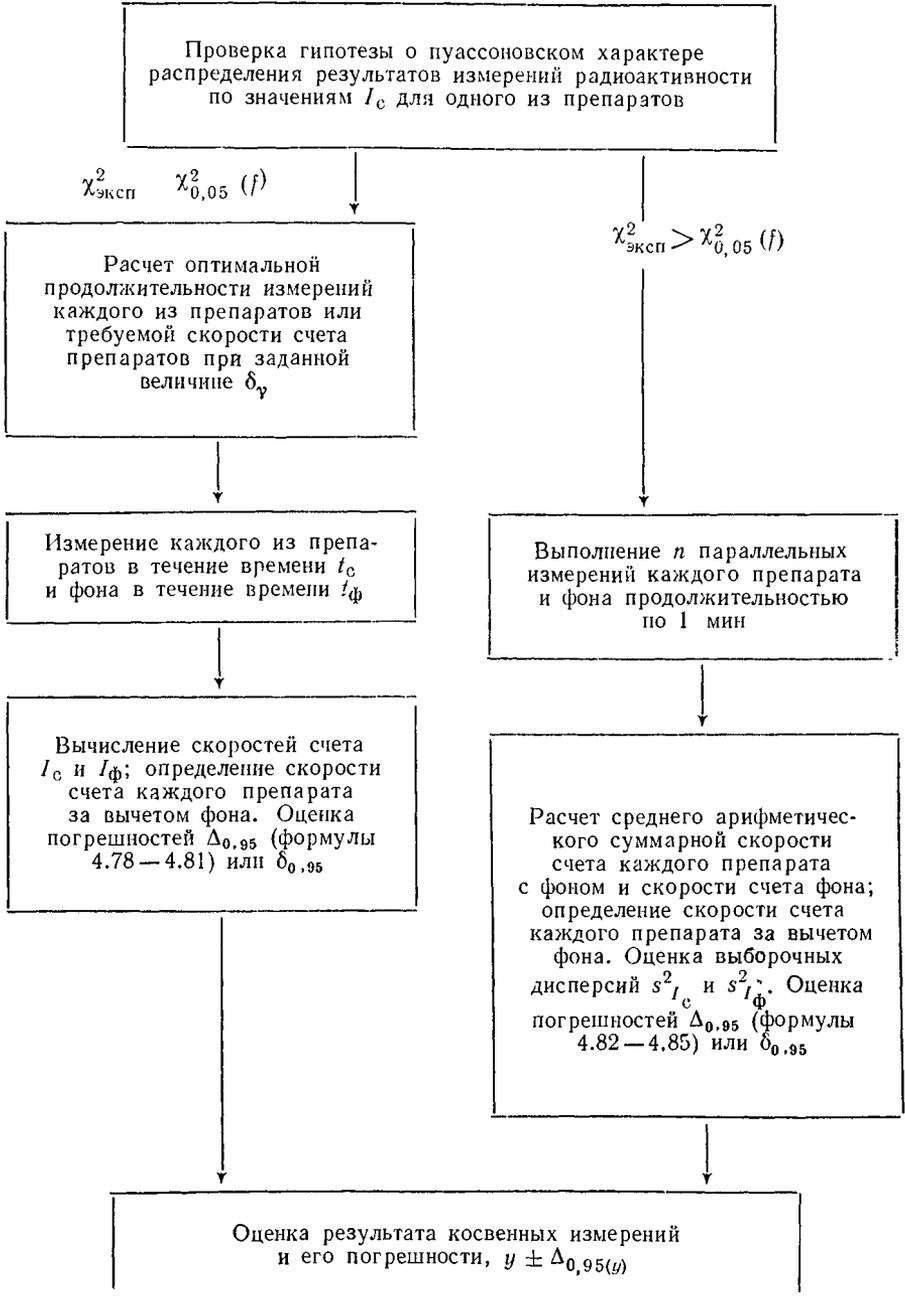
где $\Delta_\gamma(I_c)$ и $\Delta_\gamma(I_\phi)$ определяются выражениями (4.82) и (4.83) соответственно. Если число измерений препарата с фоном и фона одинаково, т. е. $n_c = n_\phi = n$ и $f_c = f_\phi = f$, то на основании (4.82)—(4.84)

$$\Delta_\gamma(I_c - I_\phi) = \pm t_{\gamma, f} \sqrt{\frac{s_{I_c}^2 + s_{I_\phi}^2}{n}}. \quad (4.85)$$

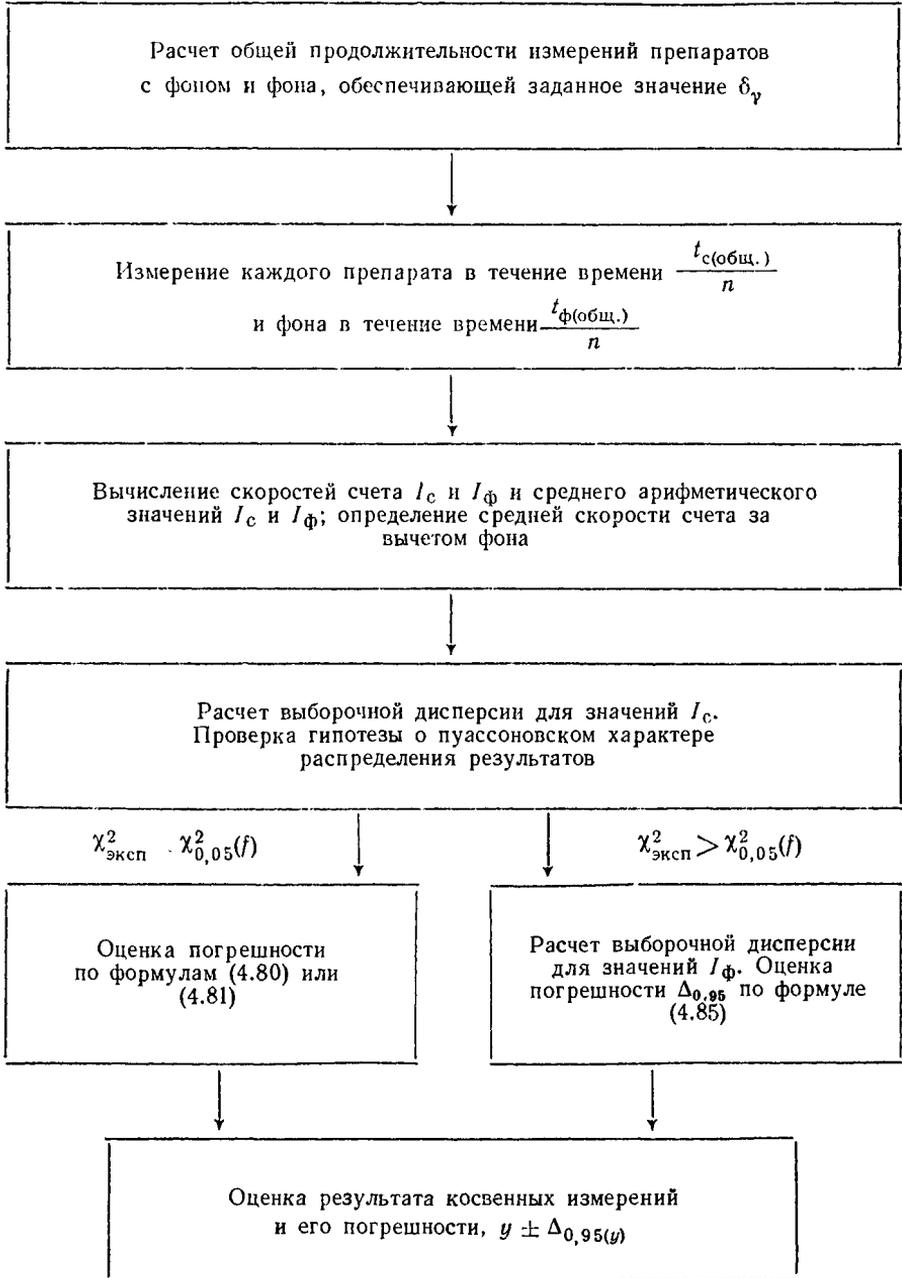
При необходимости по формулам (4.47) — (4.48) оценивают результат косвенных измерений и его погрешность. Окончательные результаты записывают в виде (4.41) с указанием принятого уровня доверительной вероятности γ . Обычно используют $\gamma = 0,95$. Иногда рассчитывают относительную погрешность δ_γ , равную

$$\delta_\gamma = \frac{\Delta_\gamma}{x}. \quad (4.86)$$

Последовательность операций при измерении радиоактивности
серии препаратов, приготовленных в различных опытах



Последовательность операций при измерении радиоактивности серии из n препаратов, приготовленных в одном опыте



На схеме 1 показана последовательность операций при выполнении радиометрических определений в разобранном случае.

Рассмотрим другую ситуацию.

2. Измеряется серия препаратов, приготовленных x_3^* в одном и том же опыте. Пусть все препараты приготовлены одним и тем же способом из одинаковых объемов радиоактивного раствора (заметим, что число параллельных препаратов n должно быть не менее 3). Тогда поступают следующим образом. Рассчитывают оптимальную общую продолжительность измерений $t_{c(общ)}$ и $t_{ф(общ)}$, при которой обеспечивается требуемое значение относительной флуктуации результата (средней скорости счета препаратов за вычетом фона) $\delta_{\gamma(t)}$. Проводят измерение регистрируемой активности каждого препарата в течение времени $t_c = t_{c(общ)}/n$ и n измерений фона продолжительностью $t_{ф} = t_{ф(общ)}/n$ каждое. С помощью χ^2 -критерия проверяют, можно ли считать, что значения I_c распределены в соответствии с законом Пуассона. Если нет оснований отвергнуть предположение о том, что эмпирическое распределение соответствует пуассоновскому, то оценивают погрешность результата измерений по формулам (4.80) или (4.81). В противном случае для расчета погрешности используют формулу (4.85). На заключительном этапе обработки данных оценивают погрешность результата косвенных измерений. Описанная последовательность операций показана на схеме 2.

Следует иметь в виду, что если препараты готовились из различных объемов радиоактивного раствора или были измерены в различных условиях (разные подложки, геометрические коэффициенты и т. п.), то проверить гипотезу о пуассоновском характере распределения результатов нельзя. В этом случае пересчитывают все результаты к одинаковому объему раствора или одинаковым условиям измерения и оценивают погрешность по формулам (4.82) — (4.85).

Вопросы

1. Какие погрешности называют систематическими? Случайными? Грубыми? Существуют ли погрешности, которые принципиально невозможно устранить?
2. Перечислите основные типы систематических погрешностей и приведите примеры соответствующих погрешностей.
3. Как проверить, отягощены ли результаты эксперимента систематическими и грубыми погрешностями?
4. Какому закону подчиняется распределение случайных погрешностей? Каковы свойства случайных погрешностей?
5. От чего зависит вид кривых нормального распределения случайных величин?
6. Как оценить вероятность того, что результат отдельного измерения окажется внутри заданного интервала значений?
7. Что такое генеральная и выборочная совокупность? В чем заключается различие между генеральными и выборочными параметрами?
8. По каким формулам рассчитывают выборочное среднее и выборочную дисперсию?
9. В чем проявляется статистический характер радиоактивного распада?
10. Приведите статистический вывод основного закона распада. На каких предпосылках основан этот вывод?
11. Какому закону подчиняется распределение числа распадающихся ядер? При каких условиях выполняется это распределение? Каковы его свойства?

12. Как определяются абсолютная и относительная квадратическая флуктуация числа импульсов, регистрируемых детектором за время t , и скорости счета импульсов?

13. С какими источниками рассеяния связаны выборочное среднее квадратическое отклонение и абсолютная квадратическая флуктуация скорости счета импульсов? Можно ли оценить значения этих показателей рассеяния на основании однократного измерения?

14. Почему точечные оценки генеральных параметров нельзя считать вполне определенными?

15. Дайте определение понятий «доверительный интервал», «доверительные границы», «доверительная вероятность», «уровень значимости».

16. Как рассчитать доверительный интервал для генерального среднего, если известно значение генеральной дисперсии? Напишите выражение для интервального оценивания истинного значения скорости счета в предположении, что рассеяние результатов измерений обусловлено лишь статистическим характером распада.

17. Каким образом строится интервальная оценка генерального среднего в тех случаях, когда генеральная дисперсия не известна?

18. Для чего необходимо знать, подчиняются ли результаты измерения радиоактивности распределению Пуассона?

19. Как проверить гипотезу о пуассоновском характере распределения результатов измерения активности?

20. Приведите примеры прямых и косвенных измерений.

21. Какими путями можно рассчитать среднее арифметическое и погрешность результата косвенных измерений?

22. Как оценить погрешность определения скорости счета препарата за вычетом фона?

23. Что принимают за критерий оптимальности при выборе продолжительности измерений препарата с фоном и фона?

24. Как найти оптимальную продолжительность измерений?

25. Что является критерием для выбора оптимального режима работы счетчика?

26. Что такое метод наименьших квадратов? Что такое регрессионный анализ?

27. Выведите формулы для расчета методом наименьших квадратов параметров линейной зависимости $y = a \pm bx$.

28. Как оценить погрешность коэффициентов регрессии в случае линейного уравнения с одной независимой переменной?

29. С какой целью целесообразно использовать закон накопления погрешностей на стадии планирования эксперимента? Приведите соответствующие примеры.

30. Опишите примерную последовательность операций (включая выполнение измерений и обработку данных) при определении радиоактивности серии препаратов, приготовленных в различных опытах и в одном опыте.