

ISSN 2182 - 5424 • Volume 1 • Número 3 • Setembro 2012

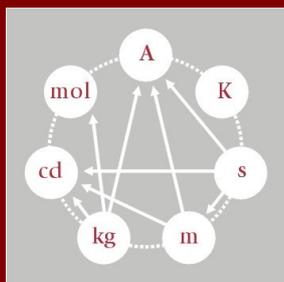
Revista **MEDIÇÕES E ENSAIOS**

www.spmet.pt

SPMet

Sociedade Portuguesa
de Metrologia





SPMet

Sociedade Portuguesa de Metrologia

Conselho Editorial

Eduarda Filipe
 Álvaro Ribeiro
 Pedro Girão
 Isabel Godinho
 Olivier Pellegrino

Propriedade e Redação

Sociedade Portuguesa de Metrologia

Contactos

Sede:
 Rua Filipe Folque, 2 - 6º Dto
 1050-113 Lisboa
 Telf. 213 139 840
 Fax: 213 139 841

Secretariado:
 Av. do Brasil, 101
 1700-066 Lisboa PORTUGAL
 Tel: +351 - 218 443 201
 Fax: +351 - 218 443 011
 N.I.F. 506 461 696

E-mail: geral@spmet.pt
 Internet: www.spmet.pt

Periodicidade

Quadrimestral

Distribuição

Eletrónica

ISSN 2182-5424

Os artigos assinados são da responsabilidade dos seus autores.

Índice

EDITORIAL 2

AVALIAÇÃO DE INCERTEZAS EM ENSAIOS DE COMPACTAÇÃO DE SOLOS EM GEOTECNIA

J. Alves e Sousa¹, Délia Sousa¹, J. F. Vieira de Sousa¹, A. Silva Ribeiro²

¹Laboratório Regional de Engenharia Civil, IP-RAM

²Laboratório Nacional de Engenharia Civil 3

AVALIAÇÃO DA INCERTEZA ANALÍTICA NA DETERMINAÇÃO DE AZOTO TOTAL EM ADUBOS MINERAIS UTILIZANDO DOIS MÉTODOS DE ESTIMATIVA

M. João Nunes, M. João Moura

Instituto Nacional dos Recursos Biológicos, I.P. / L-INIA - Laboratório de Investigação Agrária/Unidade de I&DT de Ambiente e Recursos Naturais 13

VALIDAÇÃO DA INCERTEZA ASSOCIADA A UM POTENCIÓMETRO DE JOSEPHSON PELO MÉTODO DE MONTE CARLO

Isabel Godinho¹, Luís Ribeiro¹, Álvaro Ribeiro², Mário Nunes³, Eduarda Filipe¹

¹Instituto Português da Qualidade, ²Laboratório Nacional de Engenharia Civil, IP

³Consultor Científico 21

A DOSIMETRIA EM RADIODIAGNÓSTICO

C. Oliveira¹, J. Cardoso¹, L. Santos¹, P. Limedede², D. Góis² e M. Oliveira²

¹Instituto Tecnológico e Nuclear, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa

²Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa 29

OTIMIZAÇÃO DA METODOLOGIA DE CALIBRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE RECIPIENTES GRADUADOS ATRAVÉS DE UMA APLICAÇÃO LABVIEW

Elsa Batista, Nelson Almeida, Luís Ribeiro, Eduarda Filipe

Instituto Português da Qualidade 43

DESENVOLVIMENTO DE MODELOS METROLÓGICOS PARA A AVALIAÇÃO QUANTITATIVA E SEMI-QUANTITATIVA, POR GC-MS, DA LEGALIDADE DE AEROSSÓIS DE AUTO-DEFESA

Daniel M. Silveiraa^{b*}, Ricardo J. N. Bettencourt da Silva^b, M. Filomena G. F. C. Camões^b, Pedro A. S. Salgueiro^a

^aLaboratório de Polícia Científica, ^bCCMM - Departamento de Química e Bioquímica, FCUL 48

NOTÍCIAS DA METROLOGIA 57

Editorial

Caro leitor,

Este número da Revista "Medições e Ensaio" inicia a publicação de uma seleção de artigos de cariz científico apresentados no 4º Encontro Nacional da SPMet, METROLOGIA – SUPORTE DA COMPETITIVIDADE NA INDÚSTRIA" realizado em novembro de 2011.

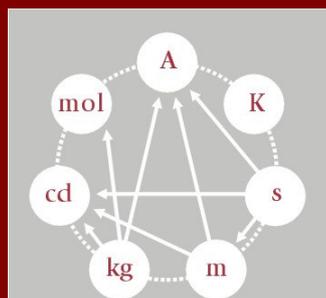
Os temas escolhidos para este número têm como objetivo principal, publicar resultados em temas voltados nomeadamente para a incerteza da medição, a validação de métodos e modelização. Chamo a sua atenção para a secção de "Notícias da Metrologia" que inclui pequenas notícias sobre os próximos eventos nesta área científica e alguns documentos técnicos recentemente publicados.

A Comissão Redatora agradece aos autores que nos facultaram os seus trabalhos e à Comissão Científica que desde sempre tem zelado pela qualidade das publicações da SPMet. Desejamos uma leitura proveitosa deste terceiro número cheio de interesse da Revista Medições e Ensaio.

Lisboa, 21 de setembro de 2012

Eduarda Filipe

Presidente do Conselho Diretivo da SPMet



SPMet

Sociedade Portuguesa
de Metrologia

SPMet

ISSN 2182-5424

vol. 1 | nº 3 | setembro 2012

FAÇA-SE SÓCIO

Sócio Individual - 30,00 € /ano

Sócio Estudante - 10,00 € /ano

Sócio Institucional - 100,00 € /ano

NOME

TÍTULO

ENTIDADE / ESTAB. ENSINO

ENDEREÇO

CÓDIGO POSTAL

TEL

FAX

E-MAIL

ÁREAS DE ACTIVIDADE :

ENSINO

INVESTIGAÇÃO

INDÚSTRIA

LABORATÓRIO DE CALIBRAÇÃO

LABORATÓRIO DE ENSAIO

ESTUDANTES

OUTRAS

Enviar para: **Sociedade Portuguesa de Metrologia - SPMet**
Av. do Brasil, 101, 1700-066 Lisboa

AVALIAÇÃO DE INCERTEZAS EM ENSAIOS DE COMPACTAÇÃO DE SOLOS EM GEOTECNIA

J. Alves e Sousa¹, Délia Sousa¹, J. F. Vieira de Sousa¹, A. Silva Ribeiro²

¹Laboratório Regional de Engenharia Civil, IP-RAM, R. Agostinho Pereira de Oliveira, 9000-264 Funchal

²Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Av. do Brasil, 101, 1700-066 Lisboa

RESUMO

Este trabalho visa avaliar as incertezas de medição associadas a ensaios de compactação de solos, de execução generalizada na área da Geotecnia, um dos ramos principais da Engenharia Civil, segundo um documento normativo – Especificação LNEC E197:1966 – que refere a obrigatoriedade de traçar uma curva através dos pontos obtidos no ensaio, cuja natureza vai condicionar de forma significativa a avaliação da respectiva incerteza de medição. Este valor máximo da curva é obtido a partir da curva traçada pelos 6 pontos do ensaio, e obviamente, dependendo do tipo de curva seleccionada, de grau polinomial variável, o valor máximo irá variar. Este trabalho visa estabelecer procedimentos para avaliar essa incerteza de medição, a partir das incertezas de entrada associadas a ambas as variáveis em cada um dos eixos coordenados, através de um procedimento sistemático que permita propagar as incertezas de entrada e assim determinar os parâmetros da curva de compactação e respectivas incertezas.

1. INTRODUÇÃO

Este estudo procura avaliar as incertezas de medição associadas a ensaios de compactação de solos em Geotecnia, segundo um documento normativo – Especificação LNEC E197:1966 [1] – que refere a obrigatoriedade de traçar uma curva, não indicando contudo o tipo ou grau polinomial da curva, sobre os pontos obtidos no ensaio, cuja natureza vai condicionar seguramente a avaliação da respectiva incerteza de medição e ponto máximo de curva pretendido. O ensaio consiste na compactação de uma amostra de solo, num molde normalizado, e segundo um método normalizado, de modo a determinar a massa volúmica seca e o teor em água do solo compactado. A compactação faz-se em camadas, e a dimensão do molde normalizado é escolhida em função da granulometria do solo a compactar. Este procedimento é repetido para diferentes quantidades de água adicionada ao solo para se obterem seis provetes, tal como ilustrado na Figura 1.

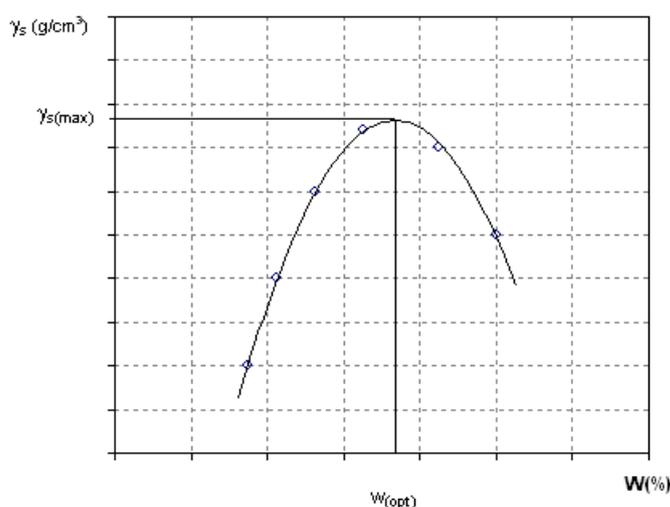


Figura 1 – Curva de compactação típica com massa volúmica seca (g/cm³) em ordenadas e teor em água (%) em abcissas.

A compactação é um processo mecânico de aplicação repetida e rápida de cargas, cujo objectivo é a diminuição do índice de vazios do solo, e conseqüentemente o aumento da massa volúmica aparente seca, conduzindo a uma maior área de contacto entre as partículas sólidas constituintes do solo, e a um aumento da respectiva capacidade para suportar cargas [2].

A necessidade de controlar os assentamentos em obras de aterro, melhorar a capacidade do solo e garantir uma maior estabilidade dos materiais colocados em obra, levou a um desenvolvimento tecnológico dos equipamentos de compactação e ao estabelecimento de normas sobre a qualidade dos materiais a utilizar em obra, bem como à verificação dos resultados obtidos com a compactação.

Os ensaios de compactação são de grande utilidade prática, nomeadamente na determinação dos parâmetros de referência (teor em água óptimo e massa volúmica seca máxima) normalmente utilizados no controlo dos resultados conseguidos durante os trabalhos de compactação em obra.

2. DESCRIÇÃO DO ENSAIO DE COMPACTAÇÃO DE SOLOS

O ensaio consiste na compactação, em camadas, de uma amostra de solo num molde com dimensões normalizadas, em função da granulometria do material a ensaiar, através de um determinado número de pancadas com um pilão com um peso normalizado caindo de uma altura, também normalizada, sobre cada uma das camadas de solo no molde.

Este procedimento é repetido para diferentes quantidades de água adicionada ao solo de forma a obterem-se 6 provetes. Para cada provete compactado, são determinados o teor em água, W , e a massa volúmica seca, γ_s , com os quais é traçada a curva de compactação.

O teor em água é calculado pela seguinte expressão:

$$W = \frac{m_{\text{água}}}{m_{\text{proвете seco}}} \times 100\% = \frac{m_2 - m_3}{m_3 - m_1} \times 100\% \quad (1)$$

Onde as variáveis acima correspondem a

W – teor em água (%);

m_1 – massa da cápsula (g);

m_2 – massa da cápsula + massa do provete húmido (g);

m_3 – massa da cápsula + massa do provete seco (g);

A massa volúmica seca é dada pela expressão:

$$\gamma_s = \frac{\gamma_w \times 100}{W + 100} \quad (2)$$

onde

γ_w , a massa volúmica húmida, é calculada para cada provete de acordo com a seguinte equação:

$$\gamma_w = \frac{P}{V} \quad (3)$$

sendo

P – peso do provete compactado

V – volume do provete

O resultado do ensaio são os valores correspondentes ao ponto máximo da curva, que se denominam teor óptimo em água e massa volúmica seca máxima: $(W_{(\text{opt})}, \gamma_{s(\text{max})})$.

Este valor máximo da curva é obtido a partir da curva traçada pelos 6 pontos do ensaio, e obviamente, dependendo do tipo de curva seleccionada, o valor máximo irá variar. Por outro lado, a incerteza de medição do ensaio vai depender da incerteza associada à curva de compactação obtida. Este trabalho visa estabelecer procedimentos para avaliar essa incerteza de medição, a partir das incertezas de entrada associadas a ambas as variáveis em cada um dos eixos coordenados, através de um procedimento sistemático que permita propagar as incertezas de entrada e assim determinar os parâmetros da curva de compactação e respectivas incertezas. Estas, por sua vez, podem ser propagadas em utilizações subsequentes da curva de compactação.

Um dos documentos normativos utilizados neste ensaio é a “Especificação LNEC E197- Solos. Ensaio de Compactação” [1]. Este documento normaliza, em função da granulometria do solo e da energia de compactação aplicada, quatro tipos de ensaios de compactação:

- Leve em molde pequeno
- Leve em molde grande
- Pesada em molde pequeno
- Pesada em molde grande

3. ENSAIOS REALIZADOS E RESULTADOS OBTIDOS

Para o presente estudo foi utilizado um solo proveniente de uma formação piroclástica, pouco alterado, o qual foi preparado previamente mediante a peneiração através do peneiro ASTM nº 4 (4,75 mm), tendo sido realizados os seguintes ensaios: de identificação (análise granulométrica, limite de liquidez e limite de plasticidade, com o solo seco ao ar e seco em estufa), densidade das partículas sólidas e compactação leve.

3.1 Ensaio de identificação

O ensaio de análise granulométrica (peneiração e sedimentação) foi realizado de acordo com a Especificação LNEC E 196-1966 [3].

No Quadro 1 apresentam-se os resultados obtidos na peneiração, e no Quadro 2 os resultados obtidos na sedimentação.

Quadro 1 – Resultados da peneiração

Diâmetro das partículas, D (mm)	4,75	2,00	0,850	0,425	0,250	0,106	0,075
% de partículas com diâmetro inferior a D	100	94	85	75	69	60	57

Quadro 2 – Resultados da sedimentação

Diâmetro das partículas (mm)	0,0406	0,0291	0,0189	0,0112	0,0080	0,0057	0,0029	0,0012	0,0009
% de partículas com diâmetro inferior a D	51	49	44	39	37	34	29	23	19

Na Figura 2 apresentam-se graficamente os resultados obtidos, com o diâmetro das partículas em abcissas, em escala logarítmica, e em ordenadas as percentagens de material passado/retido, em escala aritmética.

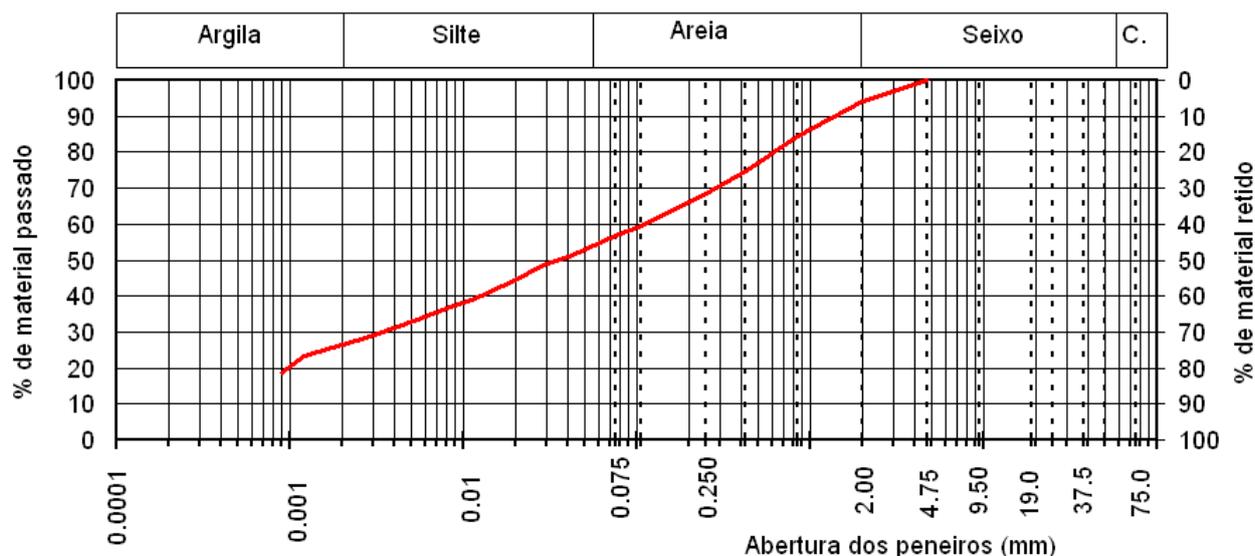


Figura 2 – Curva granulométrica do tipo de solo ensaiado.

Os valores dos limites de liquidez e de plasticidade da amostra seca ao ar, determinados de acordo com a norma NP 143-1969 [4], foram de 47 % e 35 %, respectivamente (índice de plasticidade de 12). Para a amostra seca na estufa a 105 ± 5 °C, os valores dos limites de liquidez e de plasticidade foram de 43 % e 33 %, respectivamente. O valor da densidade das partículas sólidas, determinada de acordo com a norma NP 83-1965 [5], foi de 2,87.

Com base nos resultados obtidos, o solo classifica-se, de acordo com a norma ASTM D2487-00 [6], como um ML – Silte arenoso.

3.2 Ensaios de compactação

Com base nos resultados da análise granulométrica, foi utilizado o molde pequeno e a energia de compactação seleccionada foi a leve, tendo-se utilizado um compactador mecânico, calibrado, na realização dos ensaios.

Foram realizados ensaios em duplicado por três operadores de laboratório diferentes, num total de seis ensaios de compactação, cujos resultados se apresentam no Quadro 3.

Na Figura 3 apresentam-se as curvas de compactação obtidas pela representação gráfica do teor em água de compactação, W (%), de cada provete, em abcissas, e da massa volúmica seca, γ_s (g/cm^3) em ordenadas.

Para cada um dos ensaios, o ajustamento dos pontos foi obtido através de um polinómio de grau três.

Quadro 3 – Valores de W e γ_s para todos os ensaios realizados

Provete	Operador 1		Operador 2		Operador 3		Operador 3		Operador 3		Operador 3	
	Ensaio 1		Ensaio 2		Ensaio 3		Ensaio 4		Ensaio 5		Ensaio 6	
	W (%)	γ_s (g/cm^3)										
1	24,4	1,203	25,9	1,214	23,4	1,208	23,3	1,221	25,3	1,233	24,7	1,211
2	26,8	1,282	28,1	1,290	25,6	1,276	25,6	1,281	26,8	1,295	26,9	1,299
3	28,1	1,348	29,3	1,358	28,3	1,369	27,6	1,338	29,1	1,369	29,4	1,374
4	29,1	1,369	30,9	1,385	30,3	1,398	30,1	1,397	31,5	1,389	31,7	1,378
5	30,6	1,384	33,0	1,365	32,1	1,397	32,3	1,390	33,7	1,356	33,7	1,335
6	33,0	1,310	33,8	1,349	33,8	1,354	33,4	1,365	35,4	1,313	35,2	1,295

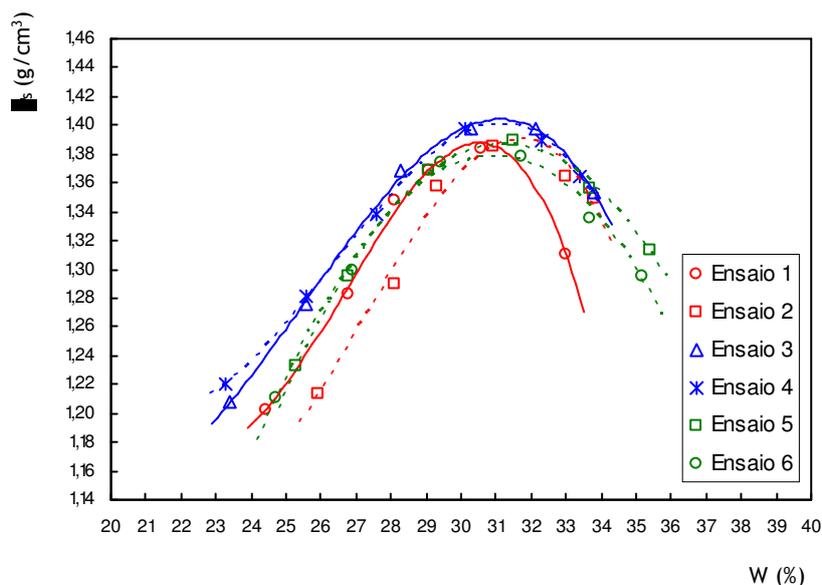


Figura 3 – Curvas de compactação resultantes de seis ensaios realizados por três operadores.

No Quadro 4 apresentam-se, para cada ensaio, os valores da massa volúmica seca máxima e os correspondentes valores do teor óptimo de água, obtidos a partir da respectiva curva de compactação, $W_{(opt)}$ e $\gamma_{s(máx)}$.

QUADRO 4 – Resultados dos ensaios de compactação

Ensaio	1	2	3	4	5	6
$\gamma_{s(máx)}$ (g/cm ³)	1,39	1,39	1,40	1,40	1,39	1,38
$W_{(opt)}$ (%)	30,5	31,7	31,1	31,2	31,2	30,9

Como se pode observar, os teores óptimos em água variam entre 30,5 % e 31,7 % (valor médio igual a 31,1 % e desvio padrão igual a 0,39 %), e as massas volúmicas secas máximas variam entre 1,38 g/cm³ e 1,40 g/cm³ (valor médio igual a 1,39 g/cm³ e desvio padrão igual a 0,008 g/cm³).

4. CÁLCULO DAS INCERTEZAS

4.1 Incertezas associadas a W e γ_s

Os resultados referem-se a ensaios efectuados no Departamento de Geotecnia (DG) do Laboratório Regional de Engenharia Civil, IP-RAM (LREC), durante os meses de Julho e Agosto de 2011, propositadamente para este estudo.

Foram efectuados 2 ensaios por cada um dos 3 técnicos operadores do DG, resultando assim num total de 6 ensaios a cada um dos quais vai estar associada uma curva. O objectivo é estabelecer um procedimento para determinar a curva com melhor incerteza, utilizando regressão não-linear, e estudar a importância desta avaliação por comparação com outras possíveis curvas que poderiam ter sido utilizadas.

Assumindo que as medições efectuadas são independentes entre si, ou que a existir a correlação entre elas é desprezável, a expressão da incerteza padrão associada a cada uma das três quantidades principais virá [7], para o teor em água,

$$u(W) = \sqrt{\left(\frac{\partial W}{\partial m_1}\right)^2 u^2(m_1) + \left(\frac{\partial W}{\partial m_2}\right)^2 u^2(m_2) + \left(\frac{\partial W}{\partial m_3}\right)^2 u^2(m_3)} \quad (4)$$

$$u(W) = \sqrt{\left(\frac{m_2 - m_3}{(m_3 - m_1)^2}\right)^2 u^2(m_1) + \left(\frac{1}{(m_3 - m_1)}\right)^2 u^2(m_2) + \left(\frac{m_1 - m_2}{(m_3 - m_1)^2}\right)^2 u^2(m_3)} \quad (5)$$

Esta incerteza irá, subsequentemente, entrar na avaliação da incerteza associada à avaliação da massa volúmica seca, conjuntamente com a incerteza da massa volúmica húmida. Esta, por sua vez é avaliada segundo o mesmo procedimento, donde resulta a seguinte expressão

$$u(\gamma_w) = \sqrt{\left(\frac{1}{V}\right)^2 u^2(P) + \left(\frac{-P}{V^2}\right)^2 u^2(V)} \quad (6)$$

Finalmente a incerteza associada à massa volúmica seca vem

$$u(\gamma_s) = \sqrt{\left(\frac{100}{W+100}\right)^2 u^2(\gamma_w) + \left(\frac{-100\gamma_w}{(W+100)^2}\right)^2 u^2(W)} \quad (7)$$

Os critérios de aceitação dos diferentes instrumentos utilizados e os valores médios obtidos em cada um dos 6 ensaios efectuados permitem-nos construir uma tabela com os valores de incertezas obtidas, como se exemplifica seguidamente para os ensaios 1 e 6.

QUADRO 5 – Incertezas associadas aos ensaios 1 e 6

ENSAIO 1	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6
W (%)	0,0366	0,0354	0,0378	0,0392	0,0380	0,0367
γ_s (g/cm ³)	0,0063	0,0067	0,0070	0,0071	0,0072	0,0068
ENSAIO 6	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6
W (%)	0,0307	0,0317	0,0318	0,0318	0,0335	0,0342
γ_s (g/cm ³)	0,0063	0,0067	0,0071	0,0071	0,0068	0,0068

4.2 Incertezas associadas a $W_{(opt)}$ e $\gamma_{s(max)}$

O objectivo deste estudo é conseguir aplicar um método robusto que, de uma forma sistemática e bem fundamentada, nos permita obter as incertezas associadas a $W_{(opt)}$ e $\gamma_{s(max)}$, a partir das incertezas de entrada associadas a W e γ_s e do tipo de regressão utilizada para representar os dados do ensaio. Nesta primeira aproximação a uma solução genericamente aplicável, vamos considerar uma estrutura de incertezas de medição onde conhecemos as variâncias associadas a W e γ_s , referentes aos valores da variável independente ("stimulus variable") e da variável dependente ("response variable") em ambos os eixos coordenados, e onde as medições não estão correlacionadas entre si. Esta estrutura de incertezas configura um modelo de regressão conhecido como "generalised distance regression problem". As Figuras 4 e 5 ilustram exemplos de aplicação.

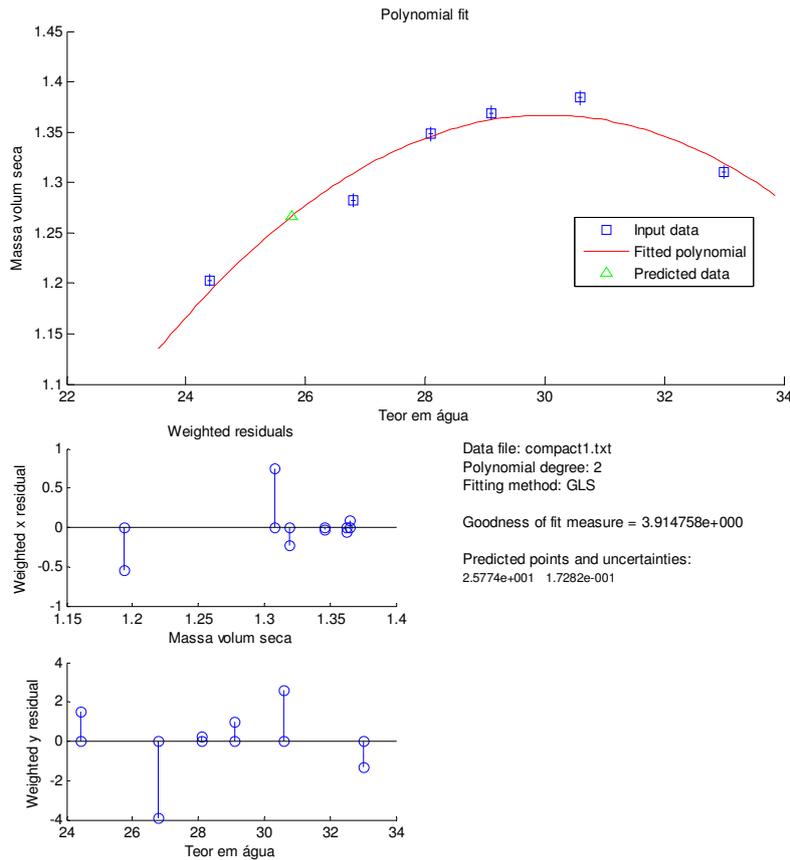


Figura 4 – Aplicação de regressão polinomial de grau 2 com previsão de valor e incerteza de teor em água correspondente a um dado valor de massa volúmica seca.

Nesta situação temos uma matriz de incertezas associadas a W e outra associada a γ_s sendo o problema de ajustamento pelo método de mínimos quadrados (LSA) expresso como indicado abaixo,

$$\min_{a,q} \begin{bmatrix} h(q,a) - v \\ q - t \end{bmatrix}^T U_x^{-1} \begin{bmatrix} h(q,a) - v \\ q - t \end{bmatrix} \quad (8)$$

onde

$$U_x = \begin{bmatrix} U_v & 0 \\ 0 & U_t \end{bmatrix} \quad (9)$$

Nesta formulação [8], v refere-se à variável dependente e t à variável independente, sendo que a representa o vector dos coeficientes de calibração que parametriza o comportamento da resposta aos estímulos induzidos. A solução para este problema envolve a utilização de uma factorização de Cholesky aplicada ao primeiro termo da expressão (8), e a aplicação de um algoritmo iterativo de Gauss-Newton para chegar à solução final dos parâmetros da regressão.

Esta metodologia resulta satisfatoriamente quando aplicada a pontos onde o declive da tangente à curva não seja nulo ou aproximadamente nulo. Vejam-se os exemplos das Figuras 4 e 5 referentes a uma regressão polinomial de grau 2 e grau 4, respectivamente, onde a incerteza estimada ("forward evaluation" or "prediction") está dentro de valores expectáveis.

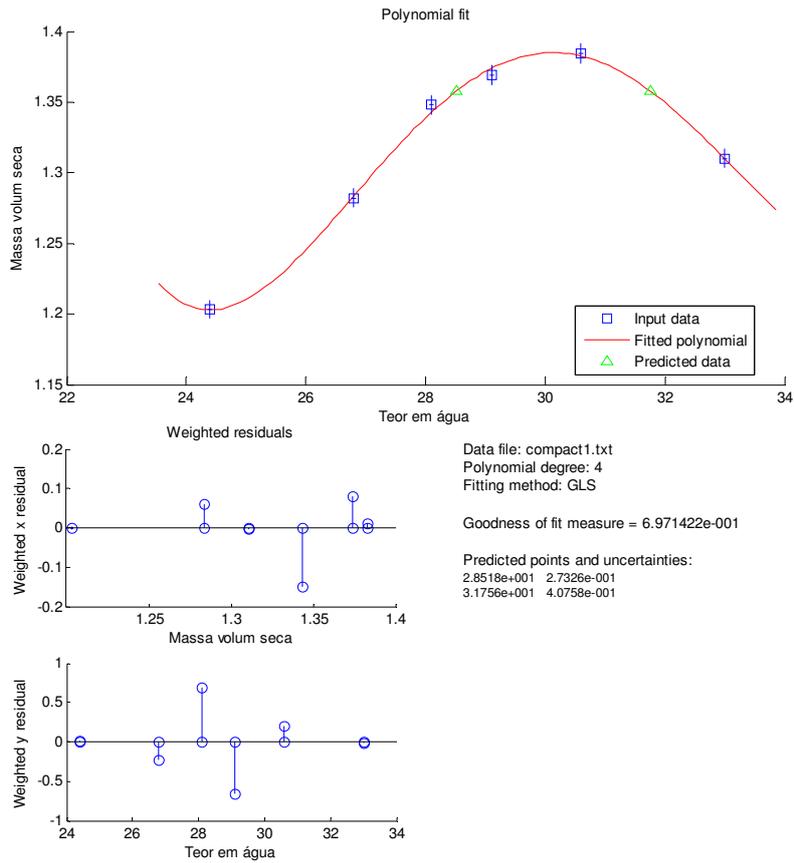


Figura 5 – Aplicação de regressão polinomial de grau 4 com previsão de valor e incerteza de teor em água correspondente a um dado valor de massa volúmica seca.

Esta metodologia, porém, apresenta fragilidades quando o ponto de teor em água que queremos obter, incluindo incerteza, corresponde ao valor máximo de massa volúmica seca, e esta dificuldade advém de estarmos em presença de um ponto de declive próximo do zero, e de na formulação proposta existir uma divisão pelo Jacobiano da função, isto é,

$$U_{t_0} = J_{t_0}^{-1} [U_{v_0} + J_a U_a J_a^T] J_{t_0}^{-1} \quad (10)$$

Este problema está exemplificado na Figura 6, onde o valor de incerteza aumentou consideravelmente em relação aos exemplos anteriores, não havendo uma outra justificação para tal.

Atendendo a estas condicionantes, este estudo será prosseguido e aprofundado no sentido de sistematizar o processo de obtenção do valor máximo e conseqüente procura do valor de teor em água correspondente, que actualmente consiste em dois passos, e depois, procurar ultrapassar as condicionantes referidas que limitam a avaliação das incertezas perto do ponto máximo da curva. Os próximos desenvolvimentos deste estudo serão publicados no congresso mundial da IMEKO (XX IMEKO World Congress) a realizar em Setembro de 2012 na Coreia do Sul.

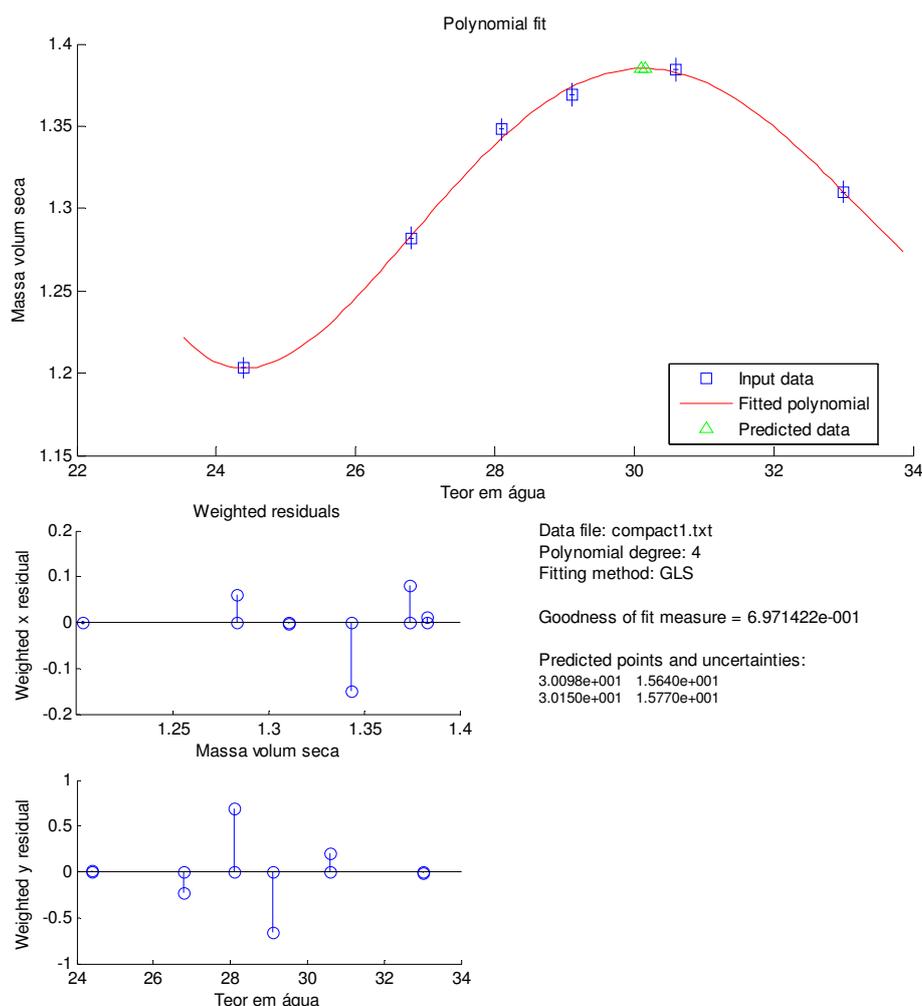


Figura 6 – Aplicação de regressão polinomial de grau 4 num ponto de tangente com declive quase nulo, com previsão de valor e incerteza de teor em água correspondente a um dado valor de massa volúmica seca.

5. CONCLUSÕES

Alguns procedimentos de ensaio em vigor, e.g., [1] [2], designadamente na área da Engenharia Civil, foram elaborados numa altura em que as questões das incertezas de medição não se colocavam como acontece actualmente, não sendo sequer referida em muitos dos casos. Os procedimentos, naturalmente, reflectiam essa metodologia o que, neste momento, coloca algumas dúvidas na interpretação desses procedimentos à luz das práticas comumente aceites actualmente. Tendo isto em mente, consideramos que a avaliação das incertezas de medição pode ser decisiva para melhorar alguns dos procedimentos de ensaio mais antigos, em termos de selecção de métodos.

A importância deste estudo pode assim ser dividida em duas partes: uma primeira que procede ao cálculo adequado das incertezas de medição associadas às quantidades relevantes do ensaio, e uma segunda parte que procura determinar qual o procedimento mais correcto que pode conduzir a uma menor incerteza de medição associada à avaliação inversa realizada após a regressão não linear.

Pode assim dizer-se que este estudo está ainda incompleto, visto que a segunda parte do problema não está completamente resolvida, mas terá continuidade e espera-se que possa ser uma abordagem com aplicação mais genérica, a uma série de outros ensaios cujos procedimentos foram estabelecidos sem a preocupação de avaliar as respectivas incertezas de medição.

Agradecimentos

Este estudo teve o suporte do Programa Intervir+, no âmbito do projecto VALIMED (MADFDR-01-0224-FEDER-000006), que apoiou a contribuição de J. Alves e Sousa.

REFERÊNCIAS

- [1] Especificação LNEC E197-1966, Solos. Ensaio de Compactação. LNEC.
- [2] Especificação LNEC E197-1966, Solos. Análise Granulométrica. LNEC.
- [3] A G Correia, "Ensaio para controlo de terraplanagens", Laboratório Nacional de Engenharia Civil, 1980.
- [4] NP 143-1969, Solos. Determinação dos Limites de Consistência, IPQ.
- [5] NP 83-1965, Solos. Determinação da Densidade das Partículas. IPQ.
- [6] ASTM D2487-00, Standard Practice for Classification of Soils for Engineering Purposes (Unified Soil Classification System).
- [7] ISO IEC Guide 98-3 Uncertainty of Measurement, Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995), 2008.
- [8] M G Cox, A B Forbes, P M Harris and I M Smith, "The classification and solution of regression problems for calibration", NPL Report CMSC 24/03, UK, August 2004.

AVALIAÇÃO DA INCERTEZA ANALÍTICA NA DETERMINAÇÃO DE AZOTO TOTAL EM ADUBOS MINERAIS UTILIZANDO DOIS MÉTODOS DE ESTIMATIVA

M. João Nunes, M. João Moura

Instituto Nacional dos Recursos Biológicos, I.P. / L-INIA - Laboratório de Investigação Agrária/ Unidade de I&DT de Ambiente e Recursos Naturais, Ex-Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva
Tapada da Ajuda, Apartado 3228, 1301-903 Lisboa

RESUMO

O Regulamento (CE) n.º 2003/2003 [1] é aplicável aos produtos colocados no mercado como adubos com a indicação “adubo CE”. A Norma Europeia EN 15750:2009 [2] especifica o método para a determinação de azoto total em adubos minerais com teor em azoto nas formas nítrica, amoniacal e ureica.

A validação da metodologia analítica foi realizada com materiais certificados e em toda a gama de trabalho. A incerteza expandida da metodologia analítica [3,4] foi quantificada em 3,2 % do valor do resultado analítico, quando se utiliza como estimativa da incerteza de precisão replicados do padrão. A incerteza expandida da metodologia analítica foi quantificada em 8,8 %, quando se utiliza como estimativa da incerteza de precisão duplicados de materiais certificados em testes de aptidão em toda a gama de trabalho. Conclui-se que quando a gama de trabalho é vasta, como no caso apresentado, na avaliação da incerteza expandida do método analítico, é mais adequada a estimativa da incerteza de precisão utilizando materiais de referência em toda a gama de trabalho.

1. INTRODUÇÃO

Os adubos são matérias fertilizantes cuja principal função é fornecer nutrientes às plantas, proporcionando a estas a possibilidade de dispor em maior abundância de alguns dos recursos essenciais para o seu desenvolvimento. A utilização dos adubos deve considerar os seguintes factores relacionados entre si: a quantidade a aplicar, a qualidade do adubo, as épocas de aplicação, as respectivas técnicas de aplicação e o meio onde a cultura se desenvolve. O azoto total é um nutriente essencial para a fertilização das culturas.

O Regulamento (CE) n.º 2003/2003 [1] é aplicável aos produtos colocados no mercado como adubos com a indicação “adubo CE”. A Norma Europeia EN 15750:2009 [2] especifica o método para a determinação de azoto total em adubos minerais com teor em azoto nas formas nítrica, amoniacal e ureica. A determinação do teor em azoto total é realizada através da determinação do teor amoniacal. O azoto nítrico é reduzido à forma amoniacal. A digestão é efectuada em meio ácido. A amónia é destilada em meio alcalino e absorvida numa solução padrão ácida. O teor de azoto é determinado por volumetria com uma titulação de retorno.

A classificação dos adubos minerais pode ser baseada em diversos critérios, são frequentemente subdivididos com base no número de macronutrientes principais, em elementares e compostos dando origem a adubos de matrizes diferentes. Os adubos comercializados podem também ser classificados com base no estado físico em que se apresentam em adubos sólidos ou fluidos. Na validação do método analítico da EN foram utilizados diferentes tipos de adubos minerais azotados com a finalidade de se observar se o efeito de diferentes matrizes apresenta influência no desempenho da metodologia analítica. O nosso laboratório participa em testes interlaboratoriais internacionais para as matérias fertilizantes minerais desde 2005. Estes estudos comparativos entre laboratórios de diferentes países são organizados pela *Bipea – International Bureau for Analytical Studies*, uma associação internacional de testes de laboratórios sem fins lucrativos. Deste modo, para a validação da metodologia analítica tínhamos disponíveis materiais de referência para analisar como amostras e testar a recuperação analítica. Os materiais de referência certificados (MRC) utilizados para a validação da metodologia analítica foram amostras *Bipea* das seguintes matrizes: nítricoamoniacais, nítricoamoniacais com calcário, compostos azotados complexos, compostos binários com enxofre, compostos ternários com

óxido de magnésio e enxofre, compostos ternários com oligoelementos, fluídos e compostos minerais com calcário.

Segundo a norma EN 15750 por cada série de análises deverá ser realizada a análise de um ensaio em branco, um ensaio com padrão e as amostras deverão ser analisadas em duplicado. Na validação da metodologia analítica deparámo-nos com um problema. O padrão indicado para utilização do controlo analítico experimental pela norma não necessita de ser digerido e como tal não é o padrão apropriado para ser utilizado como material de referência para o controlo de qualidade da etapa de digestão. Ao pretendermos acreditar a norma iremos utilizar este padrão para controlo analítico mas simultaneamente e adicionalmente iremos utilizar um material de referência da mesma matriz que o material analisado para controlo de qualidade de todo o procedimento analítico.

A validação foi realizada para os limiares do método analítico, foi determinado o limite de detecção e o limite de quantificação. A gama de trabalho foi verificada para os MRC disponíveis. A repetibilidade foi realizada pela análise de ensaios em duplicado, a reprodutibilidade foi realizada em dias de ensaio diferentes, diferentes operadores e comparação com testes de aptidão. Foi avaliada a exactidão do método. A robustez da metodologia analítica foi testada com diferentes equipamentos, operadores e matrizes de adubos minerais azotados, tendo sido avaliada através dos desvios da taxa de recuperação das matrizes de adubos minerais azotados.

A avaliação da incerteza foi realizada através: da definição da mensuranda; da definição do método analítico; da identificação, quantificação e combinação das fontes de incerteza; com o cálculo final da incerteza expandida [3].

Os dados obtidos a partir dos ensaios interlaboratoriais não permitem uma avaliação quantitativa correcta para a quantificação da incerteza [4]. A abordagem para a quantificação da incerteza da medição foi baseada em dados de validação e do controlo da qualidade do método analítico. A abordagem pretende obter uma estimativa global da incerteza, não uma quantificação detalhada de todos os componentes passo a passo. O principal inconveniente deste modelo de cálculo é que ao utilizar-se uma abordagem global não se identifica quais as contribuições das fontes de incerteza inerentes a cada etapa experimental mas neste caso como se pretende acreditar a norma todos os seus pressupostos terão de ser utilizados. Actualmente o objectivo do laboratório é seguir a proposta da comunidade europeia para a implementação das metodologias analíticas e como tal pretende-se que o cálculo da incerteza seja realizado sem requisito de maiores detalhes.

As etapas analíticas do método foram quantificadas conjuntamente. Foram consideradas duas fontes de incerteza: precisão e exactidão. Foram utilizados dois métodos para a quantificação da incerteza. O método 1 considerou a avaliação da precisão intermédia utilizando dados dos desvios da análise de replicados do padrão e o método 2 considerou a avaliação da precisão intermédia através dos desvios da duplicados de materiais certificados em testes de aptidão em toda a gama de trabalho. Verifica-se que o modelo mais adequado para a quantificação da incerteza é o que utiliza os materiais de referência em toda a gama de trabalho.

2. VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA ANALÍTICA

Um bom procedimento de validação requer um compromisso entre validar rápido e sem perda da qualidade das estimativas, com um número adequado de análises, o que é um desafio na rotina de um laboratório devido às restrições de tempo, custo e equipamento necessário. O desempenho do método analítico foi avaliado através de resultados experimentais.

2.1 Medição experimental

A determinação do teor em azoto total é realizada através da determinação do teor amoniacal. O método analítico consiste em três etapas experimentais distintas: a extracção (redução e digestão), a

destilação e a medição experimental através de uma volumetria. Na extração a redução do azoto nítrico a amoniacal é realizada com ferro metálico e solução de cloreto de estanho. A digestão é efectuada com ácido sulfúrico, num digestor automático. A amónia é destilada em solução alcalina num destilador automático e absorvida numa solução padrão de ácido sulfúrico. O teor de azoto é determinado por titulação de retorno com uma solução padrão de hidróxido de sódio.

Os MRC utilizados na validação da metodologia analítica foram amostras *Bipea* com diferentes matrizes de adubos minerais azotados.

Na validação da metodologia analítica deparámo-nos com um problema. Os ensaios em branco não apresentavam contaminação. Os padrões de nitrato de amónio, eram repetíveis e reprodutíveis relativamente ao valor de referência mas as amostras de MRC não eram reprodutíveis e apresentavam valores muito inferiores aos valores de referência. A análise detalhada desta constatação conduziu a que verificássemos se estaria a ocorrer algum problema durante as etapas de digestão, destilação ou titulação, as três etapas analíticas. A etapa de destilação parecia ser a mais susceptível de problemas. Os testes ao equipamento de destilação permitiram verificar que este operava em perfeitas condições. A titulação também não apresentava problemas. Constatámos que o problema era devido a um mau funcionamento do digestor. Os testes às resistências do digestor permitiram verificar que o seu aquecimento não era uniforme para todas as posições das amostras baixando a potência do digestor e que a temperatura pretendida para a digestão nem sempre era atingida. Verificámos ainda que este problema não era detectado com o padrão proposto pela EN 15750 pois este não necessita de ser digerido e como tal não é o padrão apropriado para ser utilizado como material de referência para o controlo de qualidade da etapa de digestão. Ao pretendermos acreditar a norma iremos utilizar este padrão para controlo analítico mas simultaneamente e adicionalmente iremos utilizar um material de referência da mesma matriz que o material analisado para controlo de qualidade de todo o procedimento analítico. O problema analítico detectado na execução desta norma será também apresentado junto do Comité Técnico CEN/TC 260 "Fertilizers and Liming Materials" da Comissão Europeia.

O desempenho do método analítico foi avaliado para:

- os limiares do método analítico : os limites de detecção (*LD*) e de quantificação (*LQ*) foram determinados através dos ensaios em branco, foram realizados 48 ensaios em branco;
- a gama de trabalho, definida pela norma, foram testados os MRC com menor e maior teor de azoto total disponíveis, com um teor em azoto total de $3,35 \pm 0,80$ % N e $28,96 \pm 0,80$ % N;
- a repetibilidade, define a precisão dos resultados obtidos por um mesmo analista em ambiente intralaboratorial com duplicados de amostra 40 determinações experimentais, segundo a EN 15750 tem de ser inferior a 5%;
- a reprodutibilidade do método, foi avaliada em 47 ensaios, foram utilizados 16 MRC certificados de testes de EIL em toda a gama de trabalho em dias diferentes; operadores diferentes e equipamentos de digestão diferentes, segundo a EN 15750 tem de ser inferior a 5%;
- a robustez do método, foi avaliada através dos desvios da taxa de recuperação de MRC *Bipea* de 8 matrizes de adubos minerais azotados: nitricoamoniacaais, nitricoamoniacaais com calcário, compostos azotados complexos, compostos binários com enxofre, compostos ternários com óxido de magnésio e enxofre, compostos ternários com oligoelementos, fluídos e compostos minerais com calcário.

Na avaliação da robustez do método foram utilizados diferentes tipos de adubos com a finalidade de se observar se o efeito de diferentes matrizes apresenta influência na utilização da metodologia analítica, verificou-se que a contribuição desta fonte não é significativa.

O número de ensaios experimentais foi realizado com o objectivo de ser suficientemente elevado para permitir a significância com um número de graus de liberdade elevado. Na tabela 1 encontram-se

resumidos os resultados mais relevantes obtidos na validação para os limiares analíticos e gama de concentrações de trabalho do método em validação.

Tabela 1. Resumo dos resultados da validação, sendo s o desvio da média:

Parâmetro	Resultados experimentais
LD	0,82 % N
LQ	$1,01 \pm 0,10$ % N
Gama de Trabalho	$1,01 \pm 0,10$ % N a $95,0 \pm 8,4$ % N
Repetibilidade	< 5 %
Reprodubilidade	< 5 %
$s_{Padr\tilde{a}o}$ ($n = 40$)	0,10 % N
$s_{Duplicados}$ de MRC ($n = 36$)	0,26 % N
$s_{Robustez}$ ($n = 49$)	0,13 % N

2.2 Quantificação da incerteza da medição

A avaliação da incerteza foi realizada através da definição da mensuranda; da definição do método analítico; da identificação, quantificação e combinação das fontes de incerteza; com o cálculo final da incerteza expandida. Inicialmente verificámos que a abordagem supralaboratorial não pode ser utilizada decidiu-se então utilizar uma abordagem a um nível intralaboratorial.

Na abordagem supralaboratorial foram utilizados os dados dos testes interlaboratoriais *Bipea* em que os participantes utilizam diferentes métodos para determinação do teor em azoto total. A incerteza expandida foi calculada pela multiplicação da incerteza padrão com o factor de expansão [4]. A incerteza padrão foi quantificada pelo desvio padrão dos laboratórios participantes e o factor de expansão foi calculado a partir do número de laboratórios participantes para um nível de confiança de 95 %. A percentagem relativa da incerteza expandida foi calculada pela percentagem da razão entre o valor da incerteza expandida e o valor de referência do teor em azoto total para cada ensaio. Os resultados encontram-se na Figura 1, permitem concluir que esta abordagem para a quantificação da incerteza analítica não é correcta pois os valores da incerteza expandida não apresentam uma tendência harmoniosa de variação e a percentagem relativa da incerteza não apresenta um valor convergente.

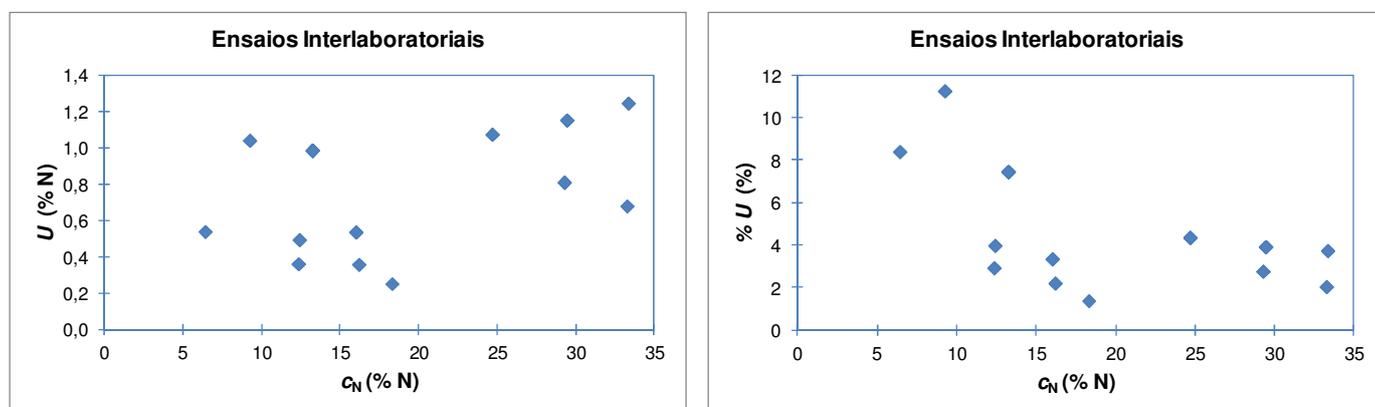


Figura 1. Incerteza expandida (U) e percentagem relativa da incerteza expandida ($\% U$) obtida através dos testes interlaboratoriais *Bipea* para a concentração de azoto total nos adubos minerais (% N).

A abordagem para a quantificação da incerteza da medição foi realizada a um nível intralaboratorial, foi baseada em parâmetros de validação e controlo da qualidade do método analítico. As etapas analíticas do método foram quantificadas conjuntamente e a aplicação desta abordagem consiste na combinação das incertezas associadas à precisão e à exactidão do método. A incerteza da metodologia analítica foi quantificada considerando dois métodos que diferiram relativamente ao modelo para a estimativa da precisão intermédia. O método 1 considerou a avaliação da precisão intermédia utilizando dados dos desvios da análise de replicados do padrão e o método 2 considerou a avaliação da precisão intermédia através dos desvios da duplicados de materiais certificados em testes de aptidão em toda a gama de trabalho.

- Quantificação da incerteza associada à precisão

Foram utilizados dois modelos de estimativa para a quantificação da incerteza associada à precisão. Nos dois modelos a precisão foi avaliada em situação de precisão intermédia.

Método 1 - A incerteza padrão associada à precisão do método foi calculada a partir do desvio padrão dos resultados replicados do padrão, $s_{precisão}$:

$$s_{precisão} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (y_k - y')^2}{n - 1}} \quad (1)$$

em que:

n – número de replicados

y_k – resultado do replicado de índice k ($k = 1$ a n);

y' – média aritmética de todos os resultados y_k .

Foram realizados 40 replicados do padrão certificado de nitrato de amónio.

Método 2 - Precisão intermédia, $s_{precisão}$, a partir de duplicados de MRC em toda a gama de trabalho:

$$s_{precisão} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (y_{j1} - y_{j2})^2}{n}} \quad (2)$$

em que:

$y_{j1}; y_{j2}$ – duplicados da amostra j ;

n - número de amostras.

Foram utilizados 16 MRC em toda a gama de trabalho com um teor em azoto total de $3,35 \pm 0,80$ % N a $28,96 \pm 0,80$ % N.

Considerando que a gama de trabalho é vasta, a incerteza padrão relativa da precisão, $u'(precisão)$, foi calculada utilizando a equação 3:

$$u'(precisão) = s'_{precisão} = \frac{s_{precisão}}{\sqrt{n}} \quad (3)$$

Os resultados encontram-se resumidos na tabela 2.

Tabela 2. Incerteza padrão associada à precisão quantificada pelos métodos 1 e 2.

Parâmetro	Método 1 (% N)	Método 2 (% N)
$u(precisão)$	$9,6 \times 10^{-2}$	$2,6 \times 10^{-1}$
$u'(precisão)$	$1,5 \times 10^{-2}$	$4,4 \times 10^{-2}$
n	40	36

- Quantificação da incerteza associada à exactidão

A recuperação média do teor total em azoto (% N), η , foi estimada utilizando a seguinte expressão:

$$\eta = \frac{c_{obs}}{c_{ref}} \quad (4)$$

em que:

c_{obs} - concentração média das análises de duplicado do MRC

c_{ref} - concentração do valor de referência do MRC

A incerteza associada à recuperação, $u(\eta)$, foi calculada utilizando a seguinte expressão:

$$u(\eta) = \eta \times \sqrt{\frac{s_{obs}^2}{n \times c_{obs}^2}} \quad (5)$$

em que:

s_{obs} – desvio padrão da série de análises de MRC.

Os resultados encontram-se resumidos na tabela 3.

Tabela 3. Incerteza associada à exactidão.

Parâmetro	Teor em azoto total
η	0,98
$u(\eta)$	$5,9 \times 10^{-3}$ % N
n	40

- Avaliação da exactidão do método

A avaliação da significância do desvio sistemático foi realizada através do desvio de *t-student* designada habitualmente por avaliação de *t*. O valor *t* experimental, *t*, foi calculado utilizando a seguinte expressão:

$$t = \frac{|1 - \eta|}{u(\eta)} \quad (6)$$

O valor de *t* é igual a 0,37 e o valor *t* crítico é 2,04 [5] para um nível de confiança de 95 % e $n = 40$. Dado que *t* é inferior ao valor crítico, conclui-se que a recuperação não é significativamente diferente de 1 e que os resultados da medição analítica não necessitam de correcção.

- Quantificação da incerteza padrão combinada

A incerteza padrão combinada, $u(y)$, resultante da combinação das fontes de incerteza padrão da precisão e da exactidão, baseia-se na lei da propagação das incertezas, foi quantificada utilizando a expressão:

$$u(y) = y \times \sqrt{(u'(precisão))^2 + (u(\eta))^2} \quad (7)$$

em que

y – é o valor de medição

$\sqrt{(u'(precisão))^2 + (u(\eta))^2}$ – é o factor multiplicativo para o cálculo de $u(y)$.

Os resultados obtidos encontram-se na tabela 4.

- Quantificação da incerteza expandida

A incerteza expandida, $U(y)$, para um nível de confiança de 95 %, foi calculada considerando um factor de expansão, k , igual a 2:

$$U(y) = k \times u(y) = 2 \times y \times \sqrt{(u'(\text{precisão}))^2 + (u(\eta))^2} \quad (8)$$

em que

$2 \times \sqrt{(u'(\text{precisão}))^2 + (u(\eta))^2}$ é o factor multiplicativo para o cálculo de $U(y)$.

Os resultados obtidos encontram-se na tabela 4. Na tabela 5 encontra-se os valores de medição e de incerteza da gama de trabalho.

Tabela 4. Quantificação da incerteza pelos métodos 1 e 2.

Parâmetro	Método 1 (% N)	Método 2 (% N)
$u'(\text{precisão})$	$1,5 \times 10^{-2}$	$4,4 \times 10^{-2}$
$u(\text{exactidão})$	$5,9 \times 10^{-3}$	$5,9 \times 10^{-3}$
Factor multiplicativo de $u(y)$	$1,6 \times 10^{-2}$	$4,4 \times 10^{-2}$
Factor multiplicativo de $U(y)$	$3,2 \times 10^{-2}$	$8,8 \times 10^{-2}$
% relativa de U (%)	3,2	8,8

Tabela 5. Valores da gama de trabalho.

	Mínimo (% N)	Máximo (% N)
Método 1	$1,01 \pm 0,04$	$95,0 \pm 3,1$
Método 2	$1,01 \pm 0,10$	$95,0 \pm 8,4$

3. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos para a validação demonstram que o controlo de qualidade analítico através da concentração do padrão de referência não é o procedimento adequado para estimar a precisão da metodologia analítica. A ocorrência de problemas de digestão não é detectada experimentalmente quando da utilização do padrão proposto pela norma EN 15750. No futuro, esta alteração deverá ser proposta por Portugal junto do Comité Técnico CEN/TC 260 "Fertilizers and Liming Materials" da Comissão Europeia. Este trabalho demonstra a necessidade de conhecer os pontos fracos ou críticos do método, designadamente as condições de aplicabilidade e restrições. Conclui-se que o controlo analítico é mais adequado quando realizado com um material de referência da mesma matriz de amostra de adubo analisada.

A quantificação das incertezas obtidas através dos desvios dos laboratórios participantes nos testes interlaboratoriais evidencia que esta não é a metodologia apropriada para a avaliação quantitativa da incerteza da metodologia analítica.

O desempenho do método analítico foi avaliado para um limite de detecção de 0,82 % N, um limite de quantificação de $1,01 \pm 0,10$ % N, uma gama de trabalho de $1,01 \pm 0,10$ % N a $95,0 \pm 8,4$ % N, repetibilidade e reprodutibilidade inferiores a 5 % e foi evidenciado que o método analítico é robusto. Foi realizado um número significativo de ensaios de modo a garantir a significância com um número de graus de liberdade suficientemente elevado.

A incerteza da metodologia analítica foi quantificada a nível intralaboratorial e foram utilizados dados da validação e do controlo de qualidade da metodologia analítica. Utilizando uma abordagem global, foram quantificadas as fontes de incerteza associadas à precisão e à exactidão. A precisão foi avaliada em

situação de precisão intermédia através de dois métodos o método 1 utilizou os dados dos replicados do padrão e o método 2 utilizou os desvios de duplicados de MRC em toda a gama de trabalho. O Método 1 conduziu a uma % de incerteza expandida de 3,2 % e o Método 2 quantificou uma incerteza de 8,8 %. Uma análise detalhada destes dois valores permite concluir que o método 1 subestima a incerteza, em particular não reproduzindo os desvios obtidos experimentalmente na gama das baixas concentrações. Conclui-se que o Método 2 é o mais adequado para a quantificação da incerteza numa vasta gama de trabalho, como é o caso da determinação analítica do valor do teor em azoto total, sendo a precisão intermédia avaliada para MRC ao longo da gama de trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] Regulation (EC) No 2003/2003 of the European Parliament and of the Council of 13 October 2003 relating to fertilizers, Official Journal L 304, 21/11/2003 P. 0001-0194, Annex IV, method 2.3.2
- [2] EN 15750: 2009, Fertilizers - Determination of total nitrogen in fertilizers containing nitrogen only as nitric, ammoniacal and urea nitrogen by two different methods
- [3] JCGM 100:2008, ISO/BIPM/IUPAC. *GUM - Guide to the expression of uncertainty in measurement*. ISO, Geneva, 1995, 120 p.
- [4] IPAC. *Guia para a quantificação de incerteza em ensaios químicos OGC007*. Instituto Português de Acreditação, Portugal, 2007, 19 p.
- [5] JC Miller and JN Miller, *Statistics for Analytical Chemistry*; 3rd edition, Ellis, New York, 1993, pp. 223.

VALIDAÇÃO DA INCERTEZA ASSOCIADA A UM POTENCIÓMETRO DE JOSEPHSON PELO MÉTODO DE MONTE CARLO

Isabel Godinho¹, Luís Ribeiro¹, Álvaro Ribeiro², Mário Nunes³, Eduarda Filipe¹

¹Instituto Português da Qualidade

²Laboratório Nacional de Engenharia Civil, IP

³Consultor Científico

RESUMO

Atualmente, os sistemas experimentais de efeito Josephson e efeito Hall quântico no Instituto Português da Qualidade, possibilitam a materialização, a manutenção e a disseminação das unidades elétricas.

A implementação de um sistema potenciométrico de Josephson tornou possível a medição de resistências-padrão tendo como referência valores quantificados de amostras de Hall, permitindo a disseminação desta unidade com incertezas típicas da ordem de 10^{-8} .

A metodologia utilizada para a estimativa da incerteza de medição associada a estes sistemas de medição tem sido baseada no documento *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement – GUM*, expressa pela aplicação da lei de propagação de incerteza (LPI) e na caracterização da grandeza de saída por uma distribuição Gaussiana, avaliando, através de um modelo matemático, a incerteza-padrão associada à estimativa da grandeza de saída. Tendo como objetivo a validação dos resultados obtidos foi considerada a aplicação do Método de Monte Carlo (MMC).

1. INTRODUÇÃO

Considerando a atividade de um laboratório primário de eletricidade no domínio da resistência dc, baseada no desenvolvimento e na implementação de novos métodos de medição e sua posterior aplicação à definição, materialização e disseminação de uma unidade, assegurando a rastreabilidade nacional, foi considerada a definição de um padrão nacional através do efeito Hall quântico (EHQ) e a implementação de um sistema potenciométrico, para a medição absoluta de resistências-padrão convencionais, baseado no padrão de tensão de Josephson. Este sistema permite a realização da unidade ohm com incertezas típicas da ordem de algumas partes em 10^8 [1].

O laboratório nacional utiliza o efeito Josephson (EJ) como padrão primário para a materialização e a disseminação da unidade de tensão dc, o volt, assegurando assim a rastreabilidade nacional [2]. A participação nacional na comparação BIPM.EM-K10.b (10 V) [3] evidenciou a validação técnica do respetivo sistema experimental, tendo-se obtido uma concordância relativa de $0,8 \cdot 10^{-10}$ com uma incerteza combinada a 1σ de $4,6 \cdot 10^{-10}$.

O sistema experimental de EHQ permite definir a unidade nacional de resistência elétrica através de constantes fundamentais, assegurando a rastreabilidade a nível primário, materializada por um padrão quântico intrínseco baseado na contante de von Klitzing. A medição da razão entre a resistência de Hall quantificada (considerando o patamar $i = 2$) de uma heteroestrutura de GaAs/GaAlAs e uma resistência-padrão convencional é baseada na utilização de um padrão quântico de tensão, obtido através do efeito Josephson, para a medição de quedas de potencial no método potenciométrico.

2. POTENCIÓMETRO DE JOSEPHSON

2.1 Sistema Experimental

O sistema potenciométrico de Josephson, esquematicamente representado na Figura 1, instalado no interior de uma câmara blindada e remotamente controlado através de fibra ótica, recorre aos efeitos

quânticos de Josephson e de Hall. Utiliza como interface de ligação e detetor de equilíbrio um nanovoltímetro de $7^{1/2}$ dígitos, com resolução de 1 nV no intervalo de medição de 10 mV, previamente caracterizado através do EJ no que se refere à determinação dos erros de zero, ganho e linearidade.

O sistema experimental de Josephson utiliza conjuntos de junções de Josephson de valor nominal 1 V ou 10 V, arrefecidos abaixo da sua temperatura de transição ($T \cong 4,2$ K) e expostos a radiação de micro-ondas de frequência f ($\cong 70$ GHz), referenciada a relógios atômicos de césio. Variando o valor da corrente de polarização é possível selecionar e ajustar um determinado degrau de Josephson de ordem n .

A heteroestrutura de GaAs/GaAlAs, colocada na extremidade inferior de um porta-amstras apropriado (tipo T08), é inserida num reservatório de hélio líquido de temperatura variável (com valores mínimos da ordem de 1,3 K), e submetida a campo magnético intenso, da ordem de 12 T.

A resistência-padrão de valor nominal 10 k Ω , em contentor termoestatizado próprio, R_x é colocada em série com a resistência quântica de Hall R_H , sendo ambas percorridas pelo mesmo valor de corrente dc. A caracterização e a seleção de amostras de Hall foi efetuada de acordo com o critério sugerido por Delahaye e Jeckelmann [4], tendo como objetivo a sua utilização como padrão quântico de resistência, bem como a calibração de padrões convencionais com incertezas típicas da ordem de algumas partes em 10^8 .

Estando as fontes de corrente comerciais limitadas a valores típicos de estabilidade da ordem de 10^{-6} , o que é manifestamente insuficiente quando se pretendem efetuar medições com incertezas da ordem de 0,01 $\mu\Omega/\Omega$, foi implementada uma fonte de corrente dc, baseada numa tensão de referência de elevada estabilidade ligada em série com uma resistência de valor nominal seleccionável.

Para a minimização dos erros devidos a efeitos termoelétricos e deriva do detetor, são utilizados dois comutadores de baixo ruído térmico (< 20 nV) e elevada resistência de isolamento (100 T Ω). O primeiro é utilizado para a inversão da corrente que percorre as resistências a comparar e o outro para a medição alternada das diferenças de potencial entre a matriz de junções V_J , e V_H , respetivamente, ΔV_H e ΔV_x , considerando ambas as polaridades.

Para minimizar as correntes de fuga foram utilizadas malhas ativas no circuito de corrente, tendo como referência um ponto de *terra limpa* do laboratório. A utilização de terminais de cobre e o isolamento térmico dos terminais de potencial contribui para a minimização dos efeitos devidos a forças eletromotrizes de origem térmica no circuito de medida do potenciômetro.

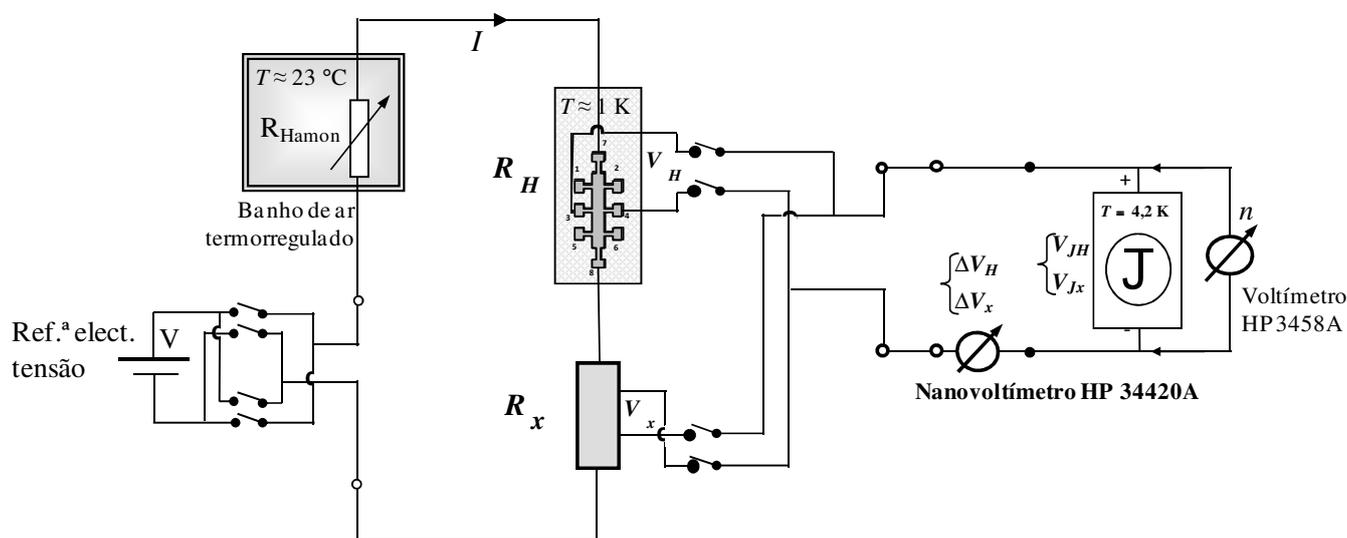


Figura 1 - Diagrama simplificado do potenciômetro de Josephson.

2.2 Comparação potenciométrica entre uma resistência de Hall quantificada e um padrão convencional

A amostra de Hall é termicamente estabilizada e submetida a uma intensidade de campo magnético correspondente ao centro do patamar considerado (neste caso $i = 2$), apresentando assim uma maior qualidade de quantificação e estabilidade, e o mais próximo possível de um estado não dissipativo.

Após o ajuste e a estabilização da matriz de junções de Josephson no degrau n , as diferenças de potencial V_H e V_x , aos terminais de R_H e R_x são comparadas e compensadas pelas tensões de Josephson V_{JH} e V_{Jx} , ajustadas, respetivamente, para valores próximos de V_H e V_x . Este ajuste da tensão de Josephson é efetuado selecionando um determinado degrau cujo valor seja o mais aproximado possível do valor a medir; considerando uma frequência de micro-ondas de 75 GHz, a diferença de potencial entre dois degraus consecutivos de tensão é da ordem de 155 μV . Para o patamar $i = 2$ e um valor de corrente igual a 30 μA , $V_H \approx 390 \text{ mV}$ e $V_x \approx 300 \text{ mV}$.

A razão das resistências a comparar, R_x / R_H , é igual à razão das diferenças de potencial aos seus terminais V_x / V_H , dado que ambas são percorridas pelo mesmo valor de corrente.

Foi efetuado um ciclo de oito medidas, quatro em cada polaridade, de acordo com a seguinte seqüência:

$$\begin{bmatrix} V_{JH}^+ V_H^+; V_{Jx}^+ V_x^+ \\ V_{JH}^- V_H^-; V_{Jx}^- V_x^- \end{bmatrix} I^+ \quad \begin{bmatrix} V_{JH}^+ V_H^-; V_{JH}^+ V_x^- \\ V_{JH}^- V_H^+; V_{JH}^- V_x^+ \end{bmatrix} I^- \quad (1)$$

Cada medida corresponde à média de 10 leituras, validada para um desvio-padrão experimental previamente definido, tipicamente da ordem de 5 nV. As diferenças de potencial residual ΔV_H e ΔV_x , entre V_{JH} e V_{Jx} e a tensão aos terminais das resistências são dadas, respetivamente, por:

$$\begin{aligned} \Delta V_H &= G_H (V_H - n_H \cdot V_{JH}) + aT_H + b_H - \varepsilon_H \\ \Delta V_x &= G_x (V_x - n_x \cdot V_{Jx}) + aT_x + b_x - \varepsilon_x \end{aligned} \quad (2)$$

sendo: G_H, G_x – ganho do detetor relativo às medições de V_H e de V_x ;
 n_H, n_x – número do degrau da matriz de junções de Josephson;
 aT_H, aT_x – deriva do detetor e efeitos termoelétricos variando com tempo;
 b_H, b_x – efeitos termoelétricos estáticos e correntes de fuga do sistema;
 $\varepsilon_H, \varepsilon_x$ – ruído aleatório no detetor relativo a V_H e V_x ;

$$V_{JH} = \frac{f_H}{K_{J-90}} = \frac{f_H}{483\,597.9 \text{ GHz} \cdot \text{V}^{-1}}$$

$$V_{Jx} = \frac{f_x}{K_{J-90}} = \frac{f_x}{483\,597.9 \text{ GHz} \cdot \text{V}^{-1}}$$

O resultado destes dois ciclos de medidas, correspondente à razão de resistências R_H / R_x , é descrito através do seguinte modelo matemático:

$$R_x = (R_H + \Delta R_H) \frac{\Delta V_x + \left(\frac{n_x \cdot f_x \cdot h}{2e} \right)}{\Delta V_H + \left(\frac{n_H \cdot f_H \cdot h}{2e} \right)} - \Delta R_x \quad (3)$$

sendo: R_x – resistência-padrão a calibrar;
 R_H – resistência de Hall quantificada;
 ΔR_H – correção devida a uma quantificação imperfeita;
 $\Delta V_H, \Delta V_x$ – diferença de potencial entre a tensão de um degrau de Josephson e a diferença de potencial aos terminais de R_H e R_x ;
 f_H, f_x – frequência de micro-ondas correspondente a cada degrau de Josephson.

2.3 – Controlo e parametrização de instrumentação, aquisição e processamento de dados

Considerando a complexidade associada aos sistemas de medição, bem como a diversidade de instrumentação utilizada e o elevado número de dados correspondentes, tornou-se essencial o recurso a módulos aplicativos integrados. Assim, foram desenvolvidas aplicações em ambiente de programação gráfica *LabView®*, de forma a automatizar a parametrização de instrumentação, aquisição e processamento de dados. O módulo aplicativo relativo ao sistema potenciométrico de Josephson, cujo painel frontal se apresenta na Figura 2, permite a determinação do valor do padrão a calibrar R_x , baseado no valor quantificado da resistência de Hall e na razão das duas diferenças de potencial, bem como a sua correção para o valor da temperatura de referência (23 °C). Este módulo aplicativo possibilita também a determinação da incerteza-padrão associada, de acordo com a metodologia GUM e considerando o modelo matemático acima referido, a avaliação de cada uma das grandezas de entrada, bem como a sua distribuição de densidade de probabilidade, coeficientes de sensibilidade e número de graus de liberdade.

A partir dos valores ΔV_H , $\left(\frac{n_H f_H h}{2e}\right)$, ΔV_x , $\left(\frac{n_x f_x h}{2e}\right)$, correspondentes ao valor de referência (valor quantificado da resistência de Hall) e do padrão a calibrar, considerando ambas as polaridades de corrente e da tensão quantificada de Josephson, são determinados os seguintes valores:

- Valor médio de ΔV_H e ΔV_x ;
- Valor médio da frequência de micro-ondas durante a medição;
- Degrau de Josephson calculado a partir da tensão de Josephson ($n = V_J / f(2e/h)$);
- Tensão de Josephson V_J considerando o valor de n , acima determinado;
- V_H e V_x , de acordo com $V_{H(x)} = \Delta V_{H(x)} + V_{JH(x)}$, e os respetivos valores médios e desvios-padrão experimentais da média;
- A partir da razão V_H / V_x é determinado o valor de R_x à temperatura T .



Figura 2 - Painel frontal do módulo aplicativo para a determinação de valores experimentais e correspondentes incertezas de resistências-padrão convencionais com o método potenciométrica de Josephson.

3. DETERMINAÇÃO DE INCERTEZAS DE MEDIÇÃO

A metodologia ainda mais utilizada e aceite pela comunidade metrológica internacional para a estimativa da incerteza de medição é baseada no documento *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement – GUM* e na aplicação da lei de propagação de incerteza (LPI) [5], a qual proporciona a obtenção de soluções exatas somente para modelos lineares. Contudo, a natureza não linear do modelo matemático requer a utilização de processos de validação mais robustos. A utilização do Método de Monte Carlo, descrito no suplemento 1 do GUM [6], teve como principal objetivo a validação dos resultados obtidos e da incerteza-padrão associada à estimativa da grandeza de saída através do modelo correspondente à equação (3), da aplicabilidade da metodologia GUM e da adequação da linguagem de programação selecionada (MATLAB®).

3.1 Balanços de incerteza de medição considerando as metodologias GUM e MMC e validação de resultados

A aplicação da metodologia de simulação numérica de Monte Carlo foi efetuada de acordo com o modelo matemático aplicado e considerando as respectivas grandezas de entrada, estimativas, funções de densidade de probabilidade atribuídas (PDF) a cada uma das grandezas de entrada, de acordo com os elementos apresentados na Tabela 1 **Erro! A origem da referência não foi encontrada.**, e considerando um número de simulações igual a 10^6 .

Tabela 1 – Balanço de incerteza caracterizando as grandezas de entrada e os valores estimados, as funções densidade de probabilidade atribuídas e as incertezas-padrão avaliadas.

Grandeza de entrada (X_i)	Símbolo	Estimativa (x_i)	Tipo de avaliação (A ou B) / FDP
Incerteza associada à quantificação do patamar ($i=2$)	R_H	1,2906E+04	B / Normal
Incerteza devida à linearidade, ganho, resolução e deriva do detector na gama de medição de V_H e à irreversibilidade do comutador	ΔV_H	7,7424E-05	B / Retangular
Desvio-padrão exp. da média	ΔV_H	0,0000E+00	A / Normal
Incerteza devida à rastreabilidade da frequência de microondas, resolução do contador	f_H	7,3850E+10	B / Retangular
Desvio-padrão exp. da média da leitura da frequência	f_H	0,0000E+00	A / Normal
Incerteza devida à linearidade, ganho, resolução e deriva do detector na gama de medição de V_x e à irreversibilidade do comutador	ΔV_x	-3,7209E-05	B / Retangular
Desvio-padrão exp. da média	ΔV_x	0,0000E+00	A / Normal
Incerteza devida à rastreabilidade da frequência de microondas, resolução do contador	f_x	7,3850E+10	B / Retangular
Desvio-padrão exp. da média da leitura da frequência	f_x	0,0000E+00	A / Normal
Estabilidade térmica R_x	ΔtR_x	1,4580E-04	B / Retangular
Constante	$K_x = (n_x * h) / 2e$	4,1937E-12	-
Constante	$K_H = (n_H * h) / 2e$	5,4109E-12	-

A Figura 3 representa a função densidade de probabilidade normal, obtida a partir da simulação efetuada para a grandeza de saída R_x . As linhas verticais representam os limites correspondentes às metodologias MMC e GUM, considerando uma probabilidade de 95 %.

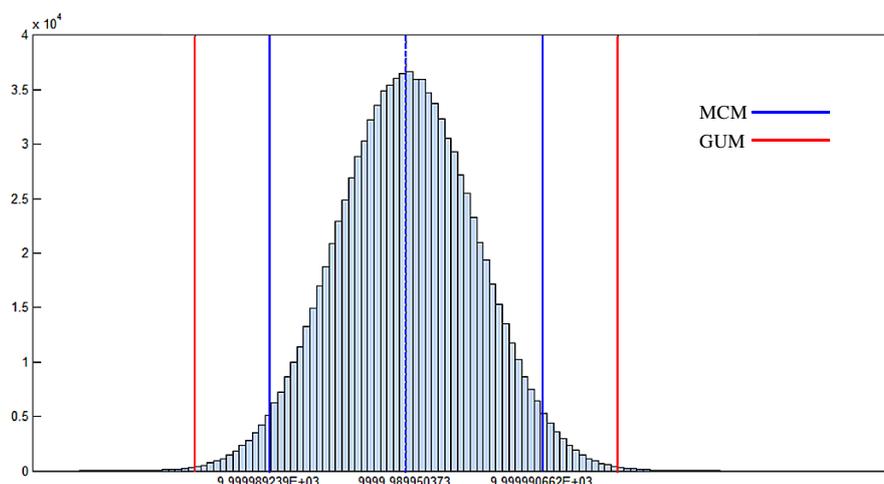


Figura 3 - Função densidade de probabilidade associada à grandeza de saída R_x utilizando a metodologia MMC; as linhas verticais representam os limites do MMC e do GUM, considerando uma probabilidade de 95 %.

Na Tabela 2 é efetuada uma comparação entre os valores obtidos para a grandeza de saída R_x , bem como para a respetiva incerteza-padrão associada e limites determinados de acordo com os intervalos de confiança de $\pm 1 \sigma$, $\pm 1,96 \sigma$ e $\pm 2,68 \sigma$, exemplificados na Figura 4. Estes resultados evidenciam uma excelente concordância, tendo-se obtido uma diferença relativa de $-1,3 \cdot 10^{-11}$ para o valor de R_x considerando ambas as metodologias, a qual não tem qualquer significado face à exatidão da medição experimental, bem como da respetiva incerteza associada (da ordem de algumas partes em 10^8).

Uma das vantagens associadas aos resultados disponibilizados pelo MMC é a possibilidade de se aceder quer aos limites do intervalo de incerteza quer à configuração da função densidade de probabilidade associada à grandeza de saída. A obtenção de um valor de incerteza superior ($\approx 40 \%$) quando se utiliza a metodologia GUM, permite validar a sua aplicação relativamente ao método de medição considerado, possibilitando a sua utilização com um grau de confiança que se considera desejável face à aplicação envolvida.

Tabela 2 - Comparação entre os limites associados a cada probabilidade, considerando as metodologias MMC e GUM para a determinação do valor médio e incerteza-padrão de uma resistência convencional, através do potenciômetro de Josephson e tendo como referência o valor quantificado de uma amostra de Hall.

	MCM - nº simulações: 1,0E+06		GUM	
	y (Ω)	$\pm u$ (Ω)	y (Ω)	$\pm u$ (Ω)
	9999,98995	3,6E-04	9999,98995	5,6E-04
Probabilidade	$u_{\text{probabilidade}}$	Limites	$u_{\text{probabilidade}}$	Limites
68% $\Leftrightarrow (Y \pm u)$	3,6E-04	9999,98959 9999,99031	5,6E-04	9999,98939 9999,99051
95% $\Leftrightarrow (Y \pm 1,96*u)$	7,1E-04	9999,98924 9999,99066	1,1E-03	9999,98885 9999,99105
99% $\Leftrightarrow (Y \pm 2,68*u)$	8,4E-04	9999,98911 9999,99079	1,5E-03	9999,98844 9999,99146

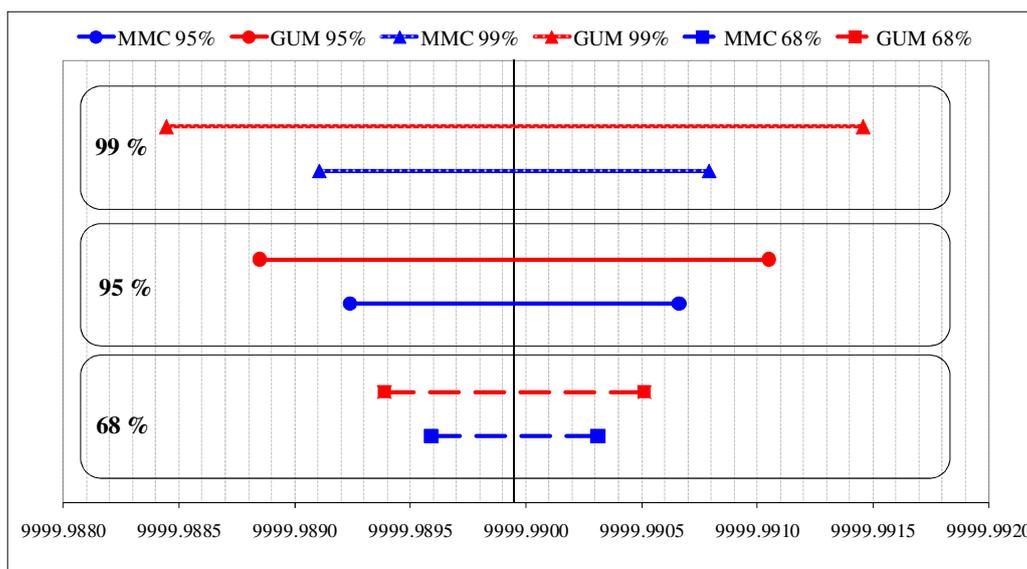


Figura 4 – Intervalos de incerteza de medição da grandeza de saída R_x , considerando 68%, 95% e 99% de probabilidade, para o MMC e o GUM.

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Utilizando o sistema experimental do potenciômetro de Josephson, foi efetuada a medição de uma resistência-padrão convencional de valor nominal $10\text{ k}\Omega$ através da razão da razão $R_H / R_x = 12,906\text{ k}\Omega / 10\text{ k}\Omega$, considerando o valor quantificado do patamar $i = 2$ de uma heteroestrutura de GaAs/GaAlAs. Esta foi submetida às seguintes condições de quantificação para o patamar considerado: $I = 30\text{ }\mu\text{A}$, $T = 1,3\text{ K}$ e $B = 10,6\text{ T}$.

A

Figura 5 representa graficamente os desvios relativos associados à medição de uma resistência-padrão de $10\text{ k}\Omega$ em contentor termoestatizado próprio. Para o conjunto de medidas efetuado foi obtido um desvio-padrão experimental da média igual a $0,011\text{ }\mu\Omega/\Omega$ e incerteza-padrão combinada de $0,056\text{ }\mu\Omega/\Omega$. A concordância média entre os valores medidos e o valor do padrão determinado para cada instante foi de $0,069\text{ }\mu\Omega/\Omega$.

Medição da Resistência-padrão $10\text{ k}\Omega$ J207 tendo como referência R_H (2)

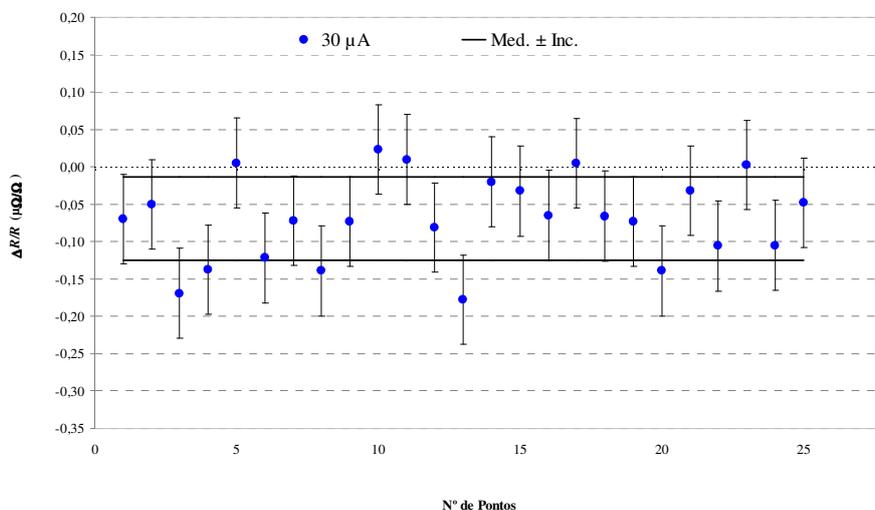


Figura 5 - Desvio relativo do valor medido de uma resistência-padrão de valor nominal $10\text{ k}\Omega$, tendo como referência o valor quantificado de uma amostra de Hall.

5. CONCLUSÕES

O potenciômetro de Josephson implementado permite a definição nacional da unidade de resistência elétrica através de constantes físicas fundamentais, assegurando a rastreabilidade a nível primário através de um padrão intrínseco e universal baseado na constante de von Klitzing, a medição de resistências-padrão convencionais e a disseminação do ohm com valores de incerteza-padrão da ordem de algumas partes em 10^8 ($0,056 \mu\Omega/\Omega$).

De acordo com o modelo matemático definido, foi avaliada a respetiva incerteza de medição, considerando as metodologias GUM e MMC, e comparando os resultados obtidos, conclui-se que:

- O valor estimado para a grandeza de saída, evidencia uma excelente concordância ($\approx 10^{-11}$), desprezável face à exatidão associada ao próprio sistema de medição ($\approx 10^{-8}$);
- Os valores de incerteza obtidos de acordo com o GUM, permitem validar a sua aplicação relativamente ao método de medição considerado, bem como a realização da unidade de resistência elétrica a nível primário.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. Isabel Godinho, “Implementação de um Sistema Experimental e Aplicação Metrológica para a Materialização do Ohm e Calibração de Resistências-Padrão”, Tese Doutorado, Universidade de Lisboa, 2010.
- [2] L. F. Ribeiro, M. C. Nunes, “Implementação do Efeito de Josephson no Laboratório Primário Português para as Grandezas Elétricas”, VI SEMETRO – 6º Seminário Internacional de Metrologia Elétrica, Rio de Janeiro - Brasil, 21 a 23 de Setembro 2005.
- [3] Rapport BIPM-2006/03, “Comparison of the Josephson Voltage Standards of the INETI and the BIPM”, (part of the ongoing BIPM key comparison BIPM.EM-K10.b) D. Reymann and S. Solve, BIPM, Mário C. Nunes and Luís F. Ribeiro, INETI.
- [4] F. Delahaye, B. Jeckelmann, “Revised technical guidelines for reliable measurements of the quantized Hall resistance”, Metrologia 40, 217-223, 2003
- [5] BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAP and OIML, “Evaluation of measurement data - Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement”, Joint Committee for Guides in Metrology, JCGM 100, 2008.
- [6] BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAP and OIML, “Evaluation of measurement data – Supplement 1 to the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement – Propagation of distributions using a Monte Carlo method”, Joint Committee for Guides in Metrology, JCGM 101, 2008.

A DOSIMETRIA EM RADIODIAGNÓSTICO

C. Oliveira¹, J. Cardoso¹, L. Santos¹, P. Limede², D. Góis² e M. Oliveira²

¹ Instituto Tecnológico e Nuclear, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa
Estrada Nacional nº. 10 2686-953 Sacavém

² Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa
Monte da Caparica

1. INTRODUÇÃO

Há 117 anos o mundo celebrava a descoberta dos raios X por Wilhelm Röntgen. Desde então a utilização dos raios X tem contribuído para o diagnóstico e tratamento de diversas patologias. Entretanto, os sistemas de imagem baseados nos raios X com aplicação médica evoluíram desde unidades muito simples, usadas para a obtenção de imagens de locais anatómicos específicos, até sistemas que permitem visualizar o corpo inteiro ou obter informação relativa a aspectos funcionais de órgãos específicos [1]. Actualmente os equipamentos de imagiologia médica com raios X beneficiam da moderna tecnologia digital.

Na radiografia de projecção, que usa a tecnologia filme-ecrã, os raios X percorrem o corpo humano e, em consequência, sofrem uma atenuação que depende do tipo e espessura dos tecidos, podendo ser detectados por ecrãs especiais emissores de luz que é registada no filme. A informação recolhida, relacionada com a anatomia do corpo, é projectada nas duas dimensões da radiografia.

A fluoroscopia é um procedimento de imagiologia com recurso aos raios X que permite visualizar em tempo real as estruturas anatómicas. Tal como a radiografia de projecção, esta técnica também é uma imagiologia em duas dimensões que usa intensificadores de imagem que é mostrada num monitor.

Em 1970, o desenvolvimento da tomografia computadorizada (TC) revolucionou a radiologia de diagnóstico. Esta técnica utiliza a rotação de um feixe de raios X em leque, uma série de detectores e meios computacionais para reconstruir as imagens dos cortes da anatomia interna dos pacientes. Os desenvolvimentos tecnológicos nomeadamente na área da tecnologia computacional levaram ao desenvolvimento desta técnica. A técnica da TC iniciou a era dos métodos de diagnósticos computadorizados que gradualmente substituíram os filmes tradicionais por meios digitais.

A mamografia é outro procedimento de imagiologia que utiliza os raios X. Como a mama é maioritariamente constituída por tecidos moles (baixo contraste), a realização de exames com baixas doses recorrendo à utilização de meios digitais e intensificadores de imagem permitiu a visualização de pequenas mudanças no tecido mamário (microcalcificações).

Os avanços na imagiologia têm facilitado o desenvolvimento dos procedimentos da radiologia de intervenção em que as imagens anatómicas do paciente são usadas para guiar os procedimentos terapêuticos.

O recurso aos meios de radiodiagnóstico tem contribuído, sem dúvida, para uma melhoria da qualidade do diagnóstico e da terapia. No entanto, as aplicações médicas das radiações ionizantes constituem actualmente a principal fonte de exposição às radiações de origem artificial. A maior fatia para esta contribuição, cerca de 98% a nível mundial, tem origem nos raios X de diagnóstico

Os procedimentos que usam raios X podem originar efeitos estocásticos, nomeadamente indução de tumores ou efeitos hereditários. As doses mais elevadas ocorrem em exames de TC que podem atingir valores, nos órgãos, de 10 a 100 mGy, geralmente abaixo do nível requerido para produzir efeitos determinísticos. As doses devidas aos exames de TC aumentaram, nalguns países mais desenvolvidos, de um factor de 3 nos últimos 20 anos. Cabe à protecção radiológica a prevenção da ocorrência dos efeitos determinísticos e a minimização dos efeitos estocásticos.

Os equipamentos de fluoroscopia produzem taxas de kerma no ar tipicamente abaixo dos 0,02 Gy/min em modo normal mas podem originar valores de 0,2 Gy/min em modo de alta taxa de dose. O uso

prolongado destes exames pode resultar em doses na pele superiores a 2 Gy, o limiar para ocorrerem efeitos determinísticos. Recentemente, os avanços técnicos e computacionais tornaram possível a denominada fluoroscopia TC, isto é, a visualização da imagem de TC dentro da sala dos raios X, em tempo real. Esta técnica foi usada pela primeira vez em procedimentos de radiologia de intervenção em 1994 e desde então tem conhecido uma larga expansão.

Em suma, os sucessivos avanços na área da imagiologia médica baseada nos raios X têm possibilitado a melhoria da qualidade das imagens e encurtado o tempo em que elas ficam disponíveis. Cabe aos médicos, físicos médicos e radiologistas, sempre que possível, tentar minimizar a dose no paciente e neles próprios enquanto profissionais, e assegurar que a exposição produz imagens de qualidade suficientemente boa de modo a assegurar um diagnóstico correcto. Neste contexto, existem vários procedimentos desenvolvidos para a implementação de um programa de controlo da qualidade dos equipamentos [1,2,3]. Estes programas incluem avaliação da qualidade da imagem, medição dos parâmetros físicos dos equipamentos, avaliação das doses nos pacientes, etc. Este trabalho reflecte apenas uma parte desse conjunto de problemas, dedicando-se à medição das doses, à sua rastreabilidade e incertezas associadas no âmbito do diagnóstico médico que utiliza radiações ionizantes.

2. AS QUALIDADES DE RADIAÇÃO EM RADIODIAGNÓSTICO

Pelo que foi exposto atrás é relevante que haja um controlo das doses originadas pelas exposições médicas. Para isso é necessário que seja efectuada a respectiva dosimetria. O principal objectivo na determinação do valor das grandezas dosimétricas é, por um lado, possibilitar o estabelecimento e uso dos níveis de referência e a realização da avaliação comparativa do risco radiológico e, por outro lado, possibilitar a avaliação do desempenho do equipamento. As medições podem ser realizadas directamente no paciente ou preferencialmente num fantôma.

Os tipos de exame usados no diagnóstico radiológico são, a radiografia geral e dentária, a fluoroscopia, a mamografia e a TC. A cada um destes exames estão associados grandezas específicas que permitem, por aplicação de coeficientes de conversão adequados, conhecer a dose no paciente. Essas grandezas são, por exemplo, kerma no ar incidente, kerma no ar na superfície de entrada, produto kerma no ar – área e produto kerma no ar – comprimento. Todas estas grandezas são derivadas da grandeza kerma no ar.

A medição dessa grandeza é realizada nos Laboratórios de Metrologia com recurso a câmaras de ionização. Os valores experimentais, carga eléctrica ou corrente, são convertidos em kerma no ar por meio dos coeficientes de calibração. As câmaras de ionização deverão estar calibradas contra um padrão primário ou secundário, nas qualidades de radiação específicas da radiologia de diagnóstico, isto é, terão que ter assegurada a sua rastreabilidade.

As câmaras ou outro tipo de dosímetro usados nas clinicas e hospitais deverão ser calibrados em Laboratórios de Metrologia equipados para o efeito e detentores de padrões primários ou secundários das grandezas e para as qualidades de radiação adequadas.

Em radiologia de diagnóstico a especificação das qualidades de radiação é importante uma vez que a resposta dos dosímetros depende da distribuição espectral dos raios X. A caracterização dos feixes de raios X baseia-se nos seus espectros, isto é, na distribuição energética da fluência dos raios X. Contudo, na prática, os laboratórios de metrologia fazem essa caracterização com base na primeira e segunda espessura semi-redutora (*Half Value Layer*, HVL).

A norma internacional IEC 61267 [4] estabelece as qualidades de radiação para o radiodiagnóstico. A série RQR (*Radiation qualities in radiation beams emerging from the X-ray source assembly*) para feixes que emergem da ampola de raios X; a série RQA (*Radiation qualities based on a phantom made up of*

an aluminium added filter) para feixes que atravessaram uma fantoma de alumínio e que simula o efeito de atenuação dos raios X ao atravessarem o paciente (feixes emergentes do paciente) e a série RQT (*Radiation Qualities based on copper added filter*) que simula o campo de radiação de um tomógrafo. As qualidades de radiação ficam caracterizadas com base na tensão aplicada ao tubo de raios X, na primeira espessura semi-redutora, na segunda espessura semi-redutora para a série RQR e na filtração adicional para as séries RQA e RQT. Esta caracterização é importante pois permite ter uma base aceite internacionalmente para a comparação de padrões.

3. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

A parte experimental deste trabalho foi realizada no Laboratório de Metrologia das Radiações Ionizantes (LMRI) do ITN.

Os principais equipamentos utilizados para a realização do trabalho foram a ampola de raios X, câmaras de ionização associadas a electrómetros, folhas de alumínio para o estudo dos HVL's, fantômas e colimadores de acordo com as normas internacionais [6, 7]. Para a medição das condições ambientais foram utilizados um termómetro, um barómetro e um higrómetro. A tabela 1 menciona as condições de referência e o intervalo em que devem ocorrer as medições com as câmaras de ionização. Por se tratar de câmaras abertas, (a pressão no interior da câmara está em equilíbrio com a pressão atmosférica) terão de ser aplicados factores de correcção para a densidade do ar (factores de correcção de pressão e temperatura (C_{PT})).

Tabela 1. Condições de referência e intervalo das condições experimentais que influenciam o desempenho de um detector de radiação.

Parâmetro	Valores de referência	Intervalo para as condições experimentais
Temperatura	+ 20 °C	+ 15°C a + 25 °C
Pressão do ar	101,3 kPa	Pressão atmosférica
Humidade relativa	50%	30% a 75%
Campo electromagnético	0	Insignificante

A ampola de raios X, marca MCN-165 da Philips, foi a ampola utilizada neste trabalho. De acordo com o seu manual de utilização esta funciona com uma tensão máxima de 160 kV e tem o ânodo de tungsténio com uma inclinação de 22°. A ampola apresenta um factor de ondulação residual (*ripple*) inferior a 0,13%. A norma IEC 61267 menciona o valor máximo de 10% para esse factor sendo que para feixes usados em mamografia esse valor deva ser inferior a 4%. De acordo com estes dados conclui-se que a ampola tem as condições necessárias para a realização do trabalho.

Foram usadas três câmaras de ionização:

(i) a câmara monitor PTW modelo 7861, foi ligada a um electrómetro da marca PTW, modelo IQ4. A função desta câmara monitor é o de possibilitar correcções devido a pequenas flutuações na intensidade da corrente na ampola;

(ii) a câmara cilíndrica PTW – 23331 com um diâmetro de 6 mm ligada a electrómetro da marca PTW modelo UNIDOS e que foi usada para a caracterização do campo de radiação;

(iii) e finalmente a câmara de placas paralelas, PTW- 34069 com 6 cm³ também ligada ao electrómetro da marca PTW modelo UNIDOS usada para a realização da dosimetria. A norma IEC 61674 especifica as características que os detectores devem possuir e a influência de factores externos nessas mesmas características referindo que o detector deverá apresentar uma dependência energética que não exceda

os $\pm 3\%$ no intervalo de energias dos feixes usados em radiodiagnóstico. Esta câmara apresenta uma resposta energética $\leq 2\%$ satisfazendo assim o requisito da norma.

A cada ampola de raios X está associada uma filtração denominada filtração inerente. Esta filtração é originada pelos componentes da ampola e o seu valor depende da sua história. Assim, a filtração inerente pode variar ao longo do tempo, pelo que deve ser verificada periodicamente. A filtração inerente é calculada através de metodologias expressas na norma ISO 4037-1 [7] que associa a filtração dos vários componentes a uma determinada espessura equivalente de alumínio, sendo, em consequência, esta filtração expressa em mm de Al. Foi realizada recentemente uma verificação da filtração inerente da ampola MCN-165 da Philips [8]. No estudo efectuado verificou-se que a filtração inerente é de 0,09 mm de Al, bastante inferior ao valor máximo estipulado na norma ISO 4037-1 de 3,5 mm de Al.

A filtração adicional representa a espessura de alumínio, cobre ou molibdénio colocada no trajecto dos raios X com o propósito de modificar o seu espectro. As várias qualidades de radiação estipuladas na norma IEC 61267, RQR, RQA e RQT são caracterizadas em termos de HVL's. De modo a obter esses valores de HVL é necessário modificar o espectro do feixe de raios X. Para isso foi interposto no feixe uma determinada filtração, a filtração adicional, para cada qualidade de radiação. Trata-se, na verdade, de um processo de tentativa-erro. Adiciona-se ou subtrai-se espessura de alumínio até que o valor de HVL esteja de acordo com o valor da norma. Esta espessura adicional de alumínio foi determinada no LMRI para cada qualidade de radiação. Foram determinados os valores do 1º HVL, do coeficiente de homogeneidade (quociente entre o 1º HVL¹ e o 2º HVL) e da razão entre o valor de kerma correspondente ao 1º HVL (estipulado pela norma) e o valor do kerma sem folhas atenuadoras de alumínio. Os resultados obtidos [8] revelam um excelente acordo com os valores da norma IEC 61267.

Relativamente à mamografia não foram utilizadas as qualidades de radiação definidas pela norma IEC 61267, visto que essas qualidades são definidas para ampolas com ânodo de molibdénio. Assim recorreu-se às qualidades de radiação definidas pelo BIPM² que utiliza uma ampola com ânodo em tungsténio e uma filtração adicional igual para todas as qualidades de radiação. Essa filtração adicional é de molibdénio com 60 μm de espessura. Na tabela 2 apresentam-se as qualidades de radiação consideradas. Cada qualidade de radiação é definida pela tensão aplicada à ampola. Na tabela podem-se ver os valores obtidos pelo BIPM e obtidos no LMRI [9]. Os valores LMRI são ligeiramente mais elevados (de 0,03 a 0,06 mm) que os valores BIPM. Este facto pode ser devido a pequenas diferenças na ampola.

Tabela 2. Valores da filtração adicional utilizada na obtenção do 1º HVL no LMRI e no BIPM para as qualidades de radiação utilizadas em Mamografia [9].

Tensão no tubo (kV)	Filtração adicional (mm Mo)	1º HVL (mm Al)	
		BIPM	LMRI
23	0,06	0,332	0,359
25		0,342	0,369
28		0,356	0,387
30		0,364	0,396
35		0,388	0,427
40		0,417	0,463
45		0,489	0,549

¹ O 1ºHVL é a espessura de material atenuador que reduz a intensidade do feixe de radiação em 50% da sua intensidade inicial, e o 2ºHVL é a espessura adicional de material que reduz o feixe para 25%.

² Bureau International des Poids et Mesures

Apresenta-se na figura 1 uma representação esquemática da montagem experimental usada para a determinação dos HVL's para uma qualidade de radiação RQR. Saliente-se a presença da filtração adicional e dos colimadores [8].

A câmara de ionização foi colocada a 100 cm do foco da ampola e foram utilizados dois colimadores de diâmetros diferentes, estando o segundo colimador colocado a 50 cm do foco da ampola. Antes do primeiro colimador foi colocada uma filtração adicional de alumínio, e entre os dois colimadores foram colocadas placas atenuadoras de alumínio de diferentes espessuras para a determinação do HVL.

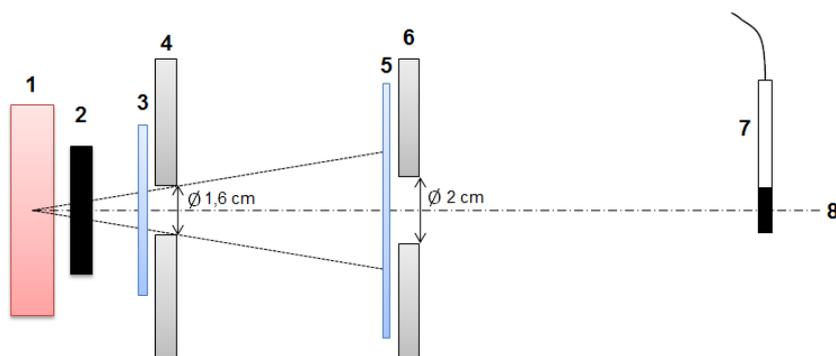


Figura 1. Esquema da montagem experimental utilizada para a caracterização das qualidades de radiação RQR, onde: 1) Ampola de Raios X; 2) Obturador; 3) Filtração adicional de alumínio; 4) Colimador de chumbo de diâmetro fixo 1,6 cm; 5) Placas atenuadoras de alumínio; 6) Colimador de chumbo de diâmetro fixo 2 cm; 7) Câmara de Ionização; 8) Eixo do feixe de radiação.

A figura 2 apresenta a montagem experimental correspondente à figura 1 [8].



Figura 2. Montagem experimental utilizada na determinação dos HVL's para caracterizar as qualidades de radiação RQR, do LMRI: 1) Ampola de Raios X; 2) Obturador; 3) Filtração adicional de alumínio; 4) Colimador de chumbo de diâmetro fixo 1,6 cm; 5) Placas atenuadoras de alumínio; 6) Colimador de chumbo de diâmetro fixo 2 cm; 7) Câmara de Ionização.

4. DOSIMETRIA DAS QUALIDADES DE RADIAÇÃO

A dosimetria das qualidades de radiação utilizadas nas três técnicas de radiodiagnóstico, mamografia, diagnóstico convencional e tomografia computadorizada, foi o objectivo central deste trabalho. À excepção da mamografia a dosimetria dos vários tipos de qualidades de radiação, RQR, RQA e RQT foi efectuada seguindo os procedimentos estabelecidos pelo código da prática TRS 457 emitido pela IAEA [5]. Estes procedimentos têm em geral o mesmo ponto de partida, a medição do kerma no ar a partir dos diferentes dispositivos que utilizam ampolas de raios X em condições definidas.

Um dos parâmetros importantes na dosimetria é o das características do campo de radiação utilizado. Na caracterização do perfil do campo é importante verificar se o campo possui as mesmas dimensões que as especificadas pelo certificado de calibração da câmara de ionização, e se este campo é uniforme e homogéneo.

4.1 Mamografia

De acordo com o certificado de calibração emitido pelo BIPM, o campo utilizado para a determinação dos coeficientes de calibração nas qualidades de radiação aplicadas à mamografia apresentava um diâmetro de 84 mm no plano de referência (plano situado a 500 mm da janela da ampola de raios X). Assim, começou-se por fazer um estudo das dimensões do campo de radiação com recurso a três colimadores com diferentes aberturas [10] e utilizando uma câmara de ionização do tipo cilíndrica da PTW-Freiburg modelo com a referência 23332 à qual foi aplicado uma tensão eléctrica de +400V.

O arranjo experimental utilizado está apresentado na Figura 3 [10]. Note-se que o plano de referência está a 500 mm da janela mas a 528,05 mm do foco. O colimador está posicionado a 113,05 mm do foco.

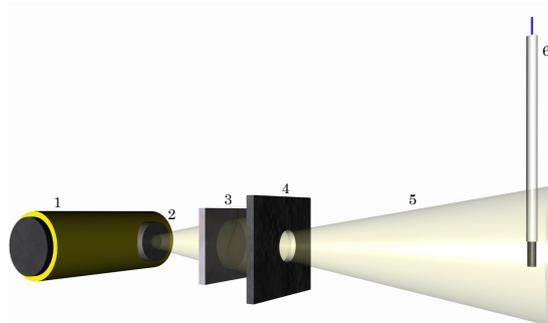


Figura 3. Esquema da montagem experimental utilizada na medição do perfil de campo de radiação para a qualidade de radiação de referência em mamografia. 1 - Ampola de Raios X; 2 - Janela da ampola de raios X; 3 - Filtração adicional (0,06 mm de Molibdénio); 4 - Colimador com determinada abertura; 5 - Feixe de Radiação; 6 - Câmara de Ionização PTW-23332 posicionada a 500 mm da janela da ampola de raios X.

Este estudo permitiu calcular a abertura do colimador, 18,2 mm de diâmetro, de modo a obter o campo pretendido (84 mm de diâmetro) no plano de referência.

Os resultados obtidos são mostrados na Figura 4. É visível que o perfil do campo apresenta um patamar cujos valores apresentam uma variação muito inferior a 5%, valor máximo referido na norma [7] para se poder considerar o campo uniforme. Como se pode ver a dimensão do campo (largura a meia altura) é a pretendida.

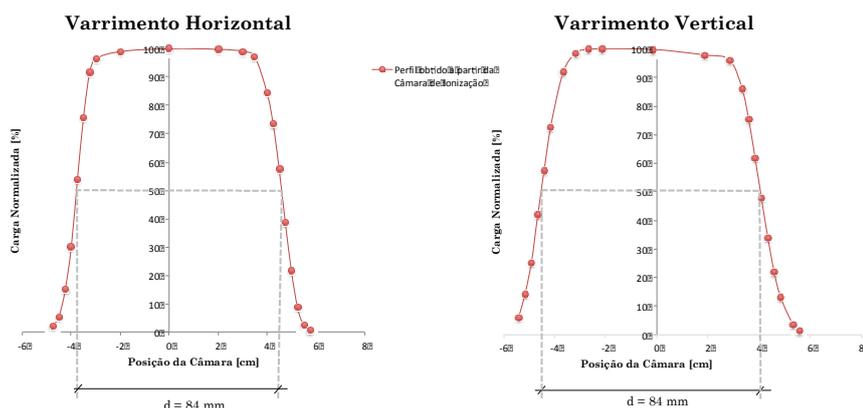


Figura 4. Representação normalizada do perfil, horizontal e vertical, do campo de radiação.

No estudo dosimétrico, a câmara de ionização utilizada foi a câmara de placas paralelas da marca PTW-Freiburg, modelo 34069. A câmara foi posicionada no plano de referência sendo a medida representativa do ponto de referência da câmara que é, neste caso, o centro da câmara e foi-lhe aplicado uma tensão de +200V como indicado no certificado de calibração. O arranjo experimental está apresentado na Figura 5 onde está representada a câmara monitor utilizada com o objectivo de monitorizar o feixe emergente da ampola.

Os resultados experimentais consistiram nos valores obtidos pela câmara de ionização de placas paralelas, corrigidos pelo factor C_{PT} e nos valores obtidos pela câmara monitor corrigidos também pelo factor C_{PT} . O valor final corresponde ao valor médio dos quocientes entre os primeiros valores e os segundos valores e é expresso em carga por unidade monitor.

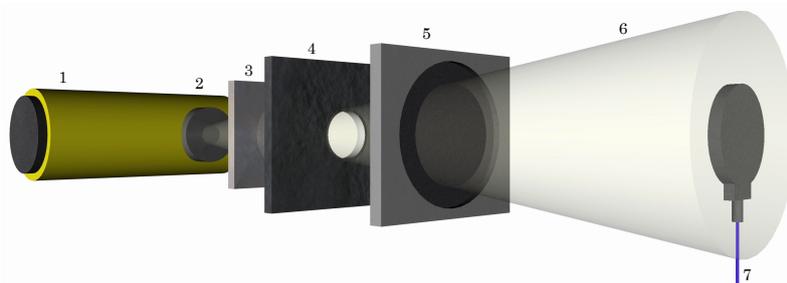


Figura 5. Esquema da montagem experimental utilizada na dosimetria das qualidades de radiação que simulam os feixes emergentes da ampola em mamografia. 1 - Ampola de Raios X; 2 - Janela da ampola de raios X; 3 - Filtração adicional (0,06 mm de Molibdénio); 4 - Colimador com abertura de 18,2 mm de diâmetro; 5 - Câmara Monitor; 6 - Feixe de Radiação; 7 - Câmara de Ionização PTW-34069 posicionada a 500 mm da janela da ampola de raios X.

Com o objectivo de obter o valor de dose (expresso em mGy/ μ m) no ponto de referência da câmara foi aplicado, ao valor médio obtido o coeficiente de calibração (expresso em Gy/ μ C) para a respectiva qualidade de radiação.

O certificado de calibração apresenta apenas valores para 5 qualidades de radiação. No entanto, foram realizados estudos dosimétricos para outras duas qualidades com tensões na ampola de 25 e 30 kV. Uma vez que o certificado não apresenta os coeficientes de calibração para estas tensões, estes valores foram determinados recorrendo à função de ajuste aos coeficientes de calibração quer em função da tensão na ampola quer em função do HVL. Os valores dos coeficientes de calibração obtidos por interpolação são idênticos tanto para uma curva como para a outra, como indicado na tabela 3.

Tabela 3. Valores dos coeficientes de calibração calculados por interpolação com base no polinómio de ajuste em função da tensão ou do HVL.

Tensão (kV)	Coeficiente de calibração (Gy/ μ C)
25	4,414
30	4,398
HVL (mm de Al)	Coeficiente de calibração (Gy/ μ C)
0,342	4,413
0,364	4,398

A tabela 4 resume os resultados obtidos da dosimetria no plano de referência para as qualidades de radiação com aplicação em mamografia. A incerteza calculada está expandida segundo o factor de expansão $k = 2$, isto é, a um nível de confiança de aproximadamente 95%.

Tabela 4. Tensão da ampola, filtração adicional, HVL, dose no ponto de referência e incerteza associada para as qualidades de radiação com aplicação em mamografia.

Tensão na ampola [kV]	Filtração adicional [mm de Mo]	HVL [mm de Al]	Dose no ponto de referência [mGy/um]	Incerteza [mGy/um]
23	0,06	0,359	8,012	0,033
25		0,369	8,149	0,033
28		0,387	8,182	0,033
30		0,396	8,210	0,034
35		0,427	8,252	0,034
40		0,463	8,285	0,034
50		0,549	8,416	0,035

Apesar das diferenças significativas entre as qualidades de radiação em termos de espectro de energia, nomeadamente na energia máxima desses espectros verifica-se que o valor da dose não varia mais que 5%. Tal facto deve-se à baixa dependência energética da câmara de ionização.

4.2 Diagnóstico Convencional e Tomografia Computadorizada

Os feixes utilizados em diagnóstico convencional e tomografia computadorizada são representados pelas qualidades de radiação RQR, RQA e RQT estipuladas pela Norma IEC 61267.

De acordo com os certificados de calibração emitidos pela AIEA³, o campo de radiação utilizado na determinação dos coeficientes de calibração, das qualidades RQR, RQA e RQT, apresentou um diâmetro de 10 cm, a 1 metro de distância do foco da ampola. Após um estudo da situação realizado com a qualidade de radiação de referência, RQR5, conclui-se que para a obtenção de um campo com estas dimensões é necessário utilizar um colimador com um diâmetro de 11,4 mm de abertura colocado a 113,05 mm do foco e posicionado a seguir à filtração adicional.

³ Agência Internacional de Energia Atómica

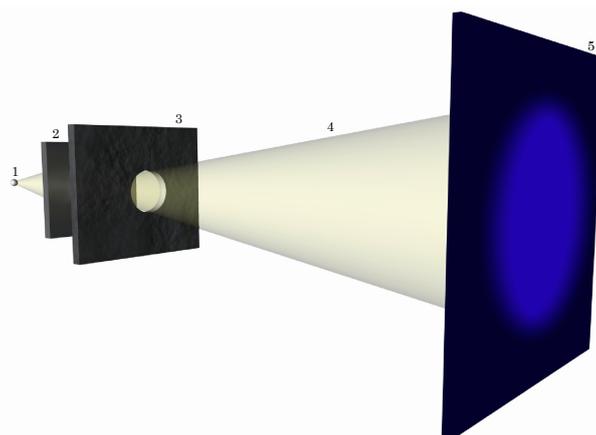


Figura 6. Esquema da montagem experimental utilizada na obtenção de uma radiografia do campo de radiação para a qualidade de radiação de referência em diagnóstico convencional. 1 - Foco da ampola de Raios X; 2 - Filtração em Alumínio; 3 - Colimador com abertura de 11,4 mm de diâmetro; 4 – Feixe de Radiação 5 - Filme radiográfico a 1000 mm do foco da ampola de raios X.

Para a obtenção dos perfis optou-se por recorrer a uma película e respectivo sistema de densitometria óptica. Nesse sentido foram obtidas radiografias do campo de acordo com o esquema apresentado na figura 6. Os resultados obtidos, ilustrados na figura 7, mostram que valores do patamar apresentam uma variação inferior a 5% [7]. É possível também concluir que o campo é uniforme e homogêneo.

Visto que as características do campo de radiação estão de acordo com o exigido pela norma e pelos certificados de calibração emitidos pela IAEA estão assim criadas as condições para a realização da dosimetria dos feixes para as várias qualidades de radiação aplicadas ao diagnóstico convencional.

Não foi efectuado o estudo das características do campo de radiação para as restantes qualidades de radiação RQR, assim como para as RQA e RQT. Estas apresentam características semelhantes à estudada anteriormente, visto que o sistema de colimação é o mesmo. A diferença entre as qualidades de radiação reside apenas no tipo de filtração utilizado além da tensão aplicada. Com efeito, pode-se considerar que, em primeira aproximação, a filtração apenas altera o espectro do feixe, não modificando as dimensões do campo de radiação.

Assume-se assim que o campo de radiação das RQA e RQT é uniforme e homogêneo e apresenta as dimensões exigidas pelo certificado de calibração

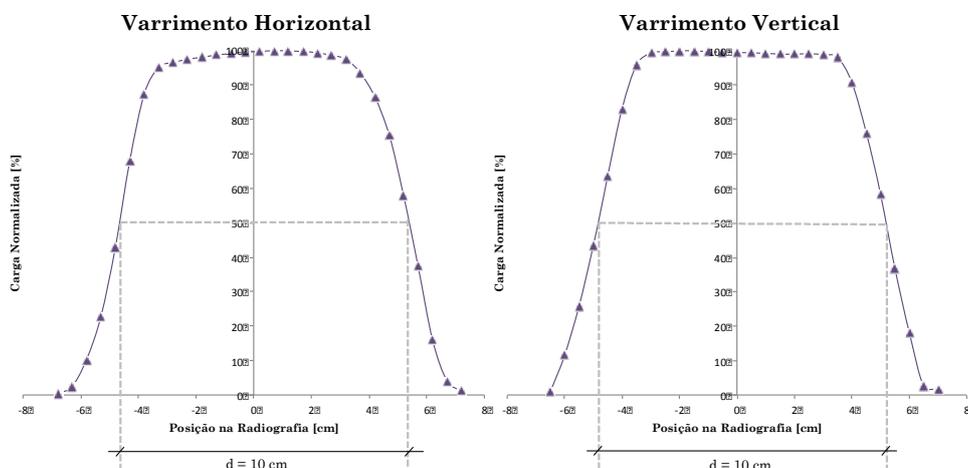


Fig. 7. Representação normalizada dos perfis de campo de radiação a 1 m do foco da ampola, com utilização de um colimador com abertura de 11,4 mm de diâmetro. Perfis obtidos a partir de medições efectuadas por densitometria óptica, numa radiografia do campo, para varrimentos horizontal e vertical.

A dosimetria para as qualidades de radiação, RQR, RQA e RQT foi realizada de acordo com a montagem experimental indicada pela Figura 8. Cada qualidade de radiação é caracterizada pela tensão aplicada e pela filtração adicional.

A câmara de ionização utilizada foi a mesma utilizada na dosimetria em mamografia. No entanto, esta foi agora posicionada no plano de referência a 1 metro do foco da ampola e foi-lhe aplicado uma tensão eléctrica de $-200V$ como indicado no certificado de calibração emitido pela IAEA.

Os resultados experimentais consistiram nos valores obtidos pela câmara de ionização de placas paralelas, corrigidos pelo factor C_{PT} e nos valores obtidos pela câmara monitor corrigidos também pelo factor C_{PT} . O valor obtido foi o valor médio dos quocientes entre os primeiros valores e os segundos, expresso em carga por unidade monitor.

Com o objectivo de obter o valor de dose (expresso em mGy/um) no ponto foi aplicado, ao valor médio obtido, o coeficiente de calibração (expresso em $Gy/\mu C$) para a respectiva qualidade de radiação indicado no certificado de calibração [10].

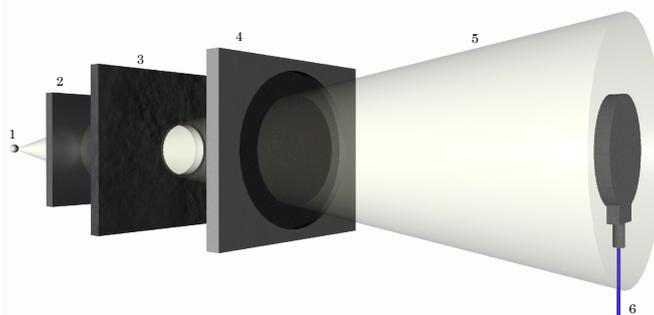


Figura 8. Esquema da montagem experimental utilizada na dosimetria das qualidades de radiação RQR, RQA e RQT. Câmara de Ionização posicionada a 1000 mm do foco da ampola de raios X. 1- Ampola de Raios X; 2- Filtração adicional com diferentes espessuras e materiais consoante a qualidade de radiação; 3- Colimador com abertura de 11,4 mm de diâmetro; 4- Câmara Monitor; 5- Feixe de Radiação; 6- Câmara de Ionização PTW-34069

Os coeficientes de calibração constam nos certificados de calibração da câmara, emitidos pela IAEA. Relativamente às qualidades RQA apenas foi realizada dosimetria para a qualidade de referência (RQA5), visto que apenas para esta qualidade de radiação há certificado. Isto acontece por ser a qualidade mais usual, na dosimetria de feixes emergentes do paciente, em diagnóstico convencional.

As tabelas 5, 6 e 7 resumem os resultados obtidos na dosimetria, no plano de referência, para as qualidades de radiação RQR, RQA5 e RQT, respectivamente. A incerteza calculada está expandida segundo o factor de expansão $k = 2$, isto é, a um nível de confiança de aproximadamente 95%.

Tabela 5. Tensão da ampola, filtração adicional, HVL, dose no ponto de referência e incerteza associada para as qualidades de radiação RQR.

Qualidade da Radiação	Tensão na ampola [kV]	Filtração adicional [mm de Al]	HVL [mm de Al]	Dose no ponto de referência [mGy/um]	Incerteza [mGy/um]
RQR2	40	2,50	1,42	7,260	0,070
RQR3	50	2,50	1,77	7,360	0,071
RQR4	60	2,75	2,19	7,378	0,071
RQR5	70	2,91	2,58	7,324	0,070

RQR6	80	3,10	3,01	7,271	0,070
RQR7	90	3,28	3,47	7,145	0,069
RQR8	100	3,47	3,97	7,059	0,068
RQR9	120	3,90	5,00	6,820	0,066
RQR10	150	4,65	6,57	6,5	0,063

Tabela 6. Tensão da ampola, filtração adicional, HVL, dose no ponto de referência e incerteza associada para as qualidades de radiação RQA5.

Qualidade da Radiação	Tensão na ampola [kV]	Filtração adicional [mm de Al]	HVL [mm de Al]	Dose no ponto de referência [mGy/um]	Incerteza [mGy/um]
RQA5	70	2,91 + 21	6,7	6,026	0,058

Tabela 7. Tensão da ampola, filtração adicional, HVL, dose no ponto de referência e incerteza associada para as qualidades de radiação RQT.

Qualidade da Radiação	Tensão na ampola [kV]	Filtração adicional [mm de Al + Cu]		HVL [mm de Al]	Dose no ponto de referência [mGy/um]	Incerteza [mGy/um]
RQT8	100	3,47	0,20	6,9	6,585	0,063
RQT9	120	3,90	0,25	8,4	6,291	0,060
RQT10	150	4,65	0,30	10,2	5,993	0,058

A análise da tabela 5 permite afirmar que variações significativas no espectro de raios X, que são originadas pelas diferentes tensões aplicadas e pelas diferentes filtrações adicionais e que se traduzem desde logo em importantes diferenças nos HVL's (variações 5,15 mm) originam uma variação percentual de apenas 12% no valor da dose.

De modo semelhante ao obtido para a mamografia também para o diagnóstico convencional e TC é observada uma baixa dependência energética da câmara de ionização.

4.3 Avaliação das Incertezas

De acordo com o que foi dito anteriormente o kerma no ar (k_{ar}) no ponto de referência é dado pela equação 1 sendo expresso em mGy/um.

$$k_{ar} = M^* \times N_k \quad (1)$$

Nesta equação M^* representa a carga por unidade monitor expresso em C/um corrigida para as condições de pressão e temperatura no momento da medição e N_k representa o coeficiente de calibração em termos de kerma no ar expresso em mGy.C⁻¹. Assim a grandeza kerma no ar depende de duas grandezas. O cálculo da sua incerteza é feito recorrendo à lei da propagação de incertezas dado pela equação 2 [11]. Considera-se que não há correlação entre as grandezas de entrada, M^* e N_k .

$$u_{k_{ar}}^2 = \left(\frac{\partial K_{ar}}{\partial M^*}\right)^2 \times u_{M^*}^2 + \left(\frac{\partial K_{ar}}{\partial N_k}\right)^2 \times u_{N_k}^2 \quad (2)$$

Nesta equação $\left(\frac{\partial K_{ar}}{\partial M^*}\right)$ representa o coeficiente de sensibilidade associado à estimativa da grandeza M^* e u_{M^*} a sua incerteza associada. Analogamente $\left(\frac{\partial K_{ar}}{\partial N_k}\right)$ representa o coeficiente de sensibilidade associado à estimativa da grandeza N_k e u_{N_k} a sua incerteza associada. A incerteza u_{N_k} é dada no certificado de calibração. A incerteza u_{M^*} terá de ser calculada. O seu cálculo requer novamente a aplicação da lei da propagação das incertezas.

O valor de M^* é obtido da equação 3, onde M_1 representa a carga colectada pela câmara no plano de referência, corrigida pelo factor de pressão e temperatura C_{PT} e pelo factor de humidade C_H , dada pela equação 4, e U_1 representa a carga colectada pela câmara monitor, corrigida pelo factor de pressão e temperatura C_{PT} e pelo factor de correcção de humidade C_H , dada pela equação 5. De acordo com o código da prática TRS 457, para valores de humidade relativa entre os 30% e 80%, não é necessário efectuar esta correcção. No entanto, apesar de não ser efectuada a correcção pode ser introduzida a incerteza associada a este parâmetro.

$$M^* = \frac{M_1}{U_1} \quad (3)$$

$$M_1 = M \cdot C_{PT} C_H = M \left(\frac{273,15+T}{T_0} \cdot \frac{P_0}{P} \right) \cdot C_H \quad (4)$$

$$U_1 = U \cdot C_{PT} C_H = U \left(\frac{273,15+T}{T_0} \cdot \frac{P_0}{P} \right) \cdot C_H \quad (5)$$

De acordo com estas equações, as componentes que contribuem para a incerteza associada ao valor de k_{ar} são os seguintes:

- M: medida da carga obtida pela câmara de ionização no plano de referência;
- U: medida da carga obtida pela câmara monitor;
- T: temperatura ambiente média durante as medições;
- T_0 : temperatura de referência;
- P: pressão atmosférica média durante as medições;
- P_0 : pressão atmosférica de referência;
- C_H : factor de correcção de humidade relativa;
- N_k : coeficiente de calibração.

A incerteza associada à grandeza M^* é expressa pela equação:

$$u_{M^*}^2 = \left(\frac{\partial M^*}{\partial M_1}\right)^2 \times u_{M_1}^2 + \left(\frac{\partial M^*}{\partial U_1}\right)^2 \times u_{U_1}^2 \quad (6)$$

Nesta equação 6, $\left(\frac{\partial M^*}{\partial M_1}\right)$ e $\left(\frac{\partial M^*}{\partial U_1}\right)$ representam respectivamente os coeficientes de sensibilidade associados à estimativa das grandezas M_1 e U_1 . Os parâmetros u_{M_1} e u_{U_1} são as incertezas padrão associadas respectivamente às grandezas M_1 e U_1 e resultam novamente da aplicação da lei da propagação das incertezas.

A incerteza associada à grandeza M_1 dada pela equação 4, u_{M_1} é expressa pela equação

$$u_{M_1}^2 = \left(\frac{\partial M_1}{\partial M}\right)^2 \times u_M^2 + \left(\frac{\partial M_1}{\partial T}\right)^2 \times u_T^2 + \left(\frac{\partial M_1}{\partial P}\right)^2 \times u_P^2 + \left(\frac{\partial M_1}{\partial C_H}\right)^2 \times u_{C_H}^2 \quad (7)$$

Nesta equação 7, $\left(\frac{\partial M_1}{\partial M}\right)$, $\left(\frac{\partial M_1}{\partial T}\right)$, $\left(\frac{\partial M_1}{\partial P}\right)$ e $\left(\frac{\partial M_1}{\partial C_H}\right)$ representam respectivamente os coeficientes de sensibilidade associados à estimativa das grandezas M, T, P e H.

Os parâmetros u_M , u_T , u_P e u_{C_H} são incertezas padrão combinadas associadas respectivamente às grandezas M, T, P e H.

As incertezas padrão combinadas são obtidas através da combinação de incertezas do tipo A e do tipo B.

A incerteza associada à grandeza U_1 dada pela equação 5, u_{U_1} é expressa pela equação

$$u_{U_1}^2 = \left(\frac{\partial U_1}{\partial U}\right)^2 \times u_U^2 + \left(\frac{\partial U_1}{\partial T}\right)^2 \times u_T^2 + \left(\frac{\partial U_1}{\partial P}\right)^2 \times u_P^2 + \left(\frac{\partial U_1}{\partial C_H}\right)^2 \times u_{C_H}^2 \quad (8)$$

Nesta equação 8, $\left(\frac{\partial U_1}{\partial M}\right)$, $\left(\frac{\partial U_1}{\partial T}\right)$, $\left(\frac{\partial U_1}{\partial P}\right)$ e $\left(\frac{\partial U_1}{\partial C_H}\right)$ representam respectivamente os coeficientes de sensibilidade associados a estimativa das grandezas U, T, P e H.

O parâmetro u_U , é a incerteza padrão combinada associada à grandeza U. As incertezas padrão combinadas são obtidas através da combinação de incertezas do tipo A e do tipo B.

Numa primeira fase procedeu-se ao cálculo das incertezas associadas a P, T e H assume-se que elas estão associadas a distribuições rectangulares; que a incerteza associada a M é composta por três componentes, a incerteza estatística, a incerteza associada à resolução com uma distribuição rectangular e uma incerteza associada ao posicionamento (distância à fonte) também com uma distribuição rectangular. A incerteza associada à câmara monitor U tem as duas primeiras componentes da grandeza anterior.

Numa segunda fase procedeu-se ao cálculo dos coeficientes de sensibilidade associados às componentes de incerteza.

Apresentam-se na tabela 8, como exemplo, as incertezas do valor de kerma no ar no plano de referência para a qualidade de radiação RQR5 [10].

Tabela 8. Balanço da incerteza do valor de kerma no ar no plano de referência para a qualidade de radiação RQR5.

Grandeza X_i	Estimativa x_i	Incerteza Padrão $u(x_i)$	Coefficiente de Sensibilidade $\frac{\partial K_{ar}}{\partial x_i}$	Contribuição para a Incerteza Padrão $u_i(K_{ar})$
M^*	1,773 [nC/um]	7,994E-13 [nC/um]	4,13 [mGy/nC]	3,302E-12 [mGy/um]
N_k	4,13 [mGy/nC]	2,000E-02 [mGy/nC]	1,773E+00 [nC/um]	3,547E-02 [mGy/um]
K_{ar}	7,324 [mGy/um]			0,035 [mGy/um]

O valor da grandeza kerma no ar para a qualidade de radiação RQR5 foi de 7,324 mGy/um. A este valor está associada uma incerteza de 0,035 mGy/um ($k=1$).

Esta incerteza $u(K_{ar})$ foi multiplicada pelo factor de expansão $k=2$ de modo a obter uma incerteza expandida que corresponde a um nível de confiança de 95%, aproximadamente. Assim, pode-se afirmar que o valor do kerma no ar é de 7,324 mGy/um e que a incerteza expandida apresentada está expressa pela incerteza-padrão multiplicada pelo factor de expansão $k=2$.

$$K_{ar} = 7,324 \text{ mGy/um} \pm 0,070 \text{ mGy/um}$$

Deve ser realçado que a incerteza associada ao coeficiente de calibração é a incerteza largamente dominante. Só é possível baixar esta incerteza quando o Laboratório de metrologia tiver à sua disposição um padrão primário para esta grandeza.

5. CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido no Laboratório de Metrologia das Radiações Ionizantes permitiu caracterizar as qualidades de radiação específicas do radiodiagnóstico. Devido ao facto de que o LMRI possuir uma câmara de ionização calibrada no BIPM para as qualidades de radiação específicas da mamografia em ânodo de tungsténio, como a que existe no LMRI, e essa mesma câmara ter sido calibrada na AIEA para as qualidades de radiação RQR, RQA e RQT tornou possível a realização da dosimetria para os feixes usados nas clínicas e hospitais nos diversos exames de diagnóstico médico com aplicação dos raios X.

O LMRI está assim em condições de efectuar a calibração e verificação metrológica de dosímetros aplicados em meio clínico.

REFERÊNCIAS

- [1] World Health Organization, Quality Assurance in Diagnostic Radiology, WHO, Geneva (1982).
- [2] Food and Agriculture Organization of the United Nations, International Atomic Energy Agency, International Labour Organization, OECD Nuclear Energy Agency, Pan American Health Organization, World Health Organization, International Basic Safety Standards for Protection against Ionizing Radiation and for the Safety of Radiation Sources, Safety Series No. 115, IAEA, Vienna (1996).
- [3] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Radiological Protection for Medical Exposure to Ionizing Radiation, IAEA Safety Standards Series No. RS-G-1.5, IAEA, Vienna (2000).
- [4] IEC 61267 Medical diagnostic X-ray equipment - Radiation conditions for use in the determination of characteristics. 2005.
- [5] TRS 2007. Technical Reports Series no. 457 - Dosimetry in Diagnostic Radiology: An international Code of Practice. Rapport technique, International Atomic Energy Agency – IAEA. 2007.
- [6] IEC 61674 Medical electrical equipment - Dosimeters with ionization chambers and/or semiconductor detectors as used in X-ray diagnostic imaging.
- [7] ISO 4037-1 X and gamma reference radiation for calibrating dosimeters and dose rate meters and for determining their response as a function of photon energy Part 1: Radiation characteristics and production methods.
- [8] Limede, P.I.B.J.M. 2010. Caracterização das Qualidades de Radiação de Diagnóstico, segundo a Norma Internacional IEC 61267. Tese de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa.
- [9] Góis, D. C. P. 2011. Caracterização das qualidades de radiação de uma ampola de raios x com ânodo de tungsténio no âmbito da mamografia. Tese de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia- Universidade Nova de Lisboa
- [10] Oliveira, M.J.F. 2011. Estudos dosimétricos em radiodiagnóstico. Tese de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa
- [11] JCGM, Evaluation of measurement data - Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, JCGM 100:2008.

OTIMIZAÇÃO DA METODOLOGIA DE CALIBRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE RECIPIENTES GRADUADOS ATRAVÉS DE UMA APLICAÇÃO *LABVIEW*

Elsa Batista, Nelson Almeida, Luís Ribeiro, Eduarda Filipe

Instituto Português da Qualidade

RESUMO

O Laboratório de Volume (LVO) do Instituto Português da Qualidade efetua calibrações de recipientes graduados utilizando o método volumétrico desde 2002. Neste método são utilizados padrões volumétricos de diferentes capacidades dependendo do volume do recipiente a calibrar.

De forma a otimizar o método volumétrico do LVO, melhorando o procedimento de ensaio e os resultados obtidos, foi realizada a automatização e centralização da leitura dos sensores de temperatura de cada padrão, utilizando uma aplicação *LabVIEW*.

1. INTRODUÇÃO

A calibração/verificação de recipientes graduados utilizados na verificação de contadores de água e sistemas de abastecimento de combustíveis pode ser efetuada por três métodos distintos, o método geométrico, método gravimétrico e o método volumétrico.[1]

O método volumétrico consiste em escoar uma certa quantidade de líquido (água) para um recipiente e acertando a escala ao volume nominal, para uma temperatura de referência de 20 °C.[2]

No método volumétrico implementado no laboratório de volume desde 2002 são utilizados doze padrões volumétricos entre 1 L e 1000 L construídos em aço inox.

Os padrões com capacidades de 20 L, 50 L, 100 L 200L e 500L são compostos pela união de dois cones e que por vezes se encontram soldados a um cilindro; no cone superior, está soldado um tubo de transbordo o qual permitirá o vazamento do líquido em excesso do interior do recipiente. No exterior do cone superior do corpo encontra-se um recipiente de retenção do líquido em excesso permitindo uma descarga controlada. O cone inferior possui ainda uma válvula de vazamento que foi automatizada em 2005. Em 2007 foram colocados, dentro do cone principal, sensores de temperatura com resolução de 0,1 °C e incerteza de 0,1 °C com unidade de leitura incorporada.

Os outros 6 recipientes com capacidade de 1 L a 50 L fazem parte de um banco automático de medição de volume desenvolvido especificamente para o IPQ e possuem sensores de temperatura individuais com resolução e incerteza de 0,1 °C e unidade de leitura conjunta.

Existe ainda um padrão de 1000 L que se encontra instalado noutra laboratório e que não foi utilizado neste trabalho.

Após a análise dos resultados obtidos ao longo dos últimos 3 anos verificou-se que uma das componentes de maior peso para o cálculo da incerteza na calibração de recipientes graduados pelo método volumétrico é o elevado valor da resolução associada às unidades de leitura dos sensores de temperatura instalados nos padrões volumétricos.

Foi assim estudada a possibilidade de melhorar essa componente através da implementação de unidades de leitura com uma resolução 100 vezes melhor, associada a um sistema automático de aquisição de dados, controlado por uma aplicação *LabVIEW*.

Neste trabalho apresenta-se a automatização implementada no processo de leitura dos sensores de temperatura, a aplicação desenvolvida e os resultados obtidos após a sua aplicação.

2. OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO VOLUMÉTRICO

2.1 Instrumentação

Com o objetivo de avaliar o comportamento térmico dos 11 padrões volumétricos existentes no laboratório de volume e de forma a otimizar as leituras, os registos e os respetivos estudos de estabilidade através da utilização de sensores de temperatura do tipo Pt100, recorreu-se à utilização de um multímetro digital de elevado desempenho, de 6½ dígitos, com capacidades de comutação da entrada através de um *scanner* incorporado com especificação em resistência de contactos inferiores a 1 Ω e correntes de *offset* inferiores a 100 pA, ligações através de cablagem de baixo ruído térmico a 4 condutores, aproveitando as capacidades de comunicação proporcionada pela interface comunicação GPIB.

Tirando partido de todas as especificidades próprias que um sistema automático de aquisição de dados potencia no controlo de instrumentação, processamento e tratamento estatístico de dados e determinação de incertezas, aplicados aos domínios da Metrologia[3] foi utilizado o ambiente de desenvolvimento gráfico por objetos *LabVIEW*, para a criação de um módulo aplicativo permitindo a automatização completa do sistema de leitura de temperaturas.

2.2 Módulo Aplicacional

O módulo aplicativo desenvolvido (figuras 1 e 2) tem por base uma arquitetura orientada para a deteção e manipulação de eventos (cuja baixa utilização de CPU permite libertar uma máquina de baixos recursos para outras tarefas) e como princípio orientador a simplicidade de operação através de interfaces gráficas de utilização. Foram programados eventos estáticos ou de notificação, para dar ao utilizador o controlo sobre as diferentes operações a partir do painel frontal, bem como eventos dinâmicos, como no caso da validação automática de conjuntos de leituras a partir de uma especificação parametrizada, ou no caso de eventos temporais usando o relógio interno.

Foram estudadas, desenvolvidas e implementadas várias rotinas de resposta aos eventos de notificação com capacidades programáticas para a escolha do sensor de medição da temperatura com base no padrão a utilizar, para a visualização e acompanhamento de forma gráfica da evolução das leituras, para a seleção interativa dos dados dos patamares de estabilização, através da utilização dos cursores gráficos incorporados, para a salvaguarda dos valores determinados em formato compatível com folhas de cálculo.

Foram criados eventos dinâmicos com as respetivas rotinas programáticas para a configuração da instrumentação, para a temporização das leituras, para a validação das medições efetuadas, para a aplicação em *run time* de modelos corretivos a cada sensor, para a determinação das respetivas incertezas.

A interface gráfica desenvolvida permite o acompanhamento pelo operador de todo o automatismo a partir da visualização temporal das leituras em temperatura, do valor resultante da respetiva média (afixado em simultâneo com o valor na unidade de resistência que lhe deu origem), bem como um totalizador de leituras efetuadas e a visualização da evolução das mesmas através do preenchimento de uma barra de estado.

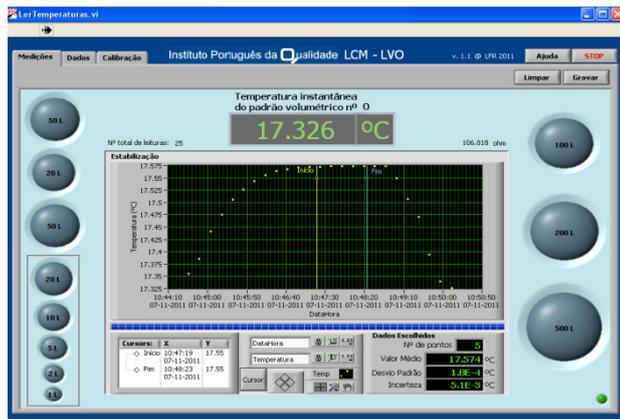


Figura 1 – Janela principal do painel frontal

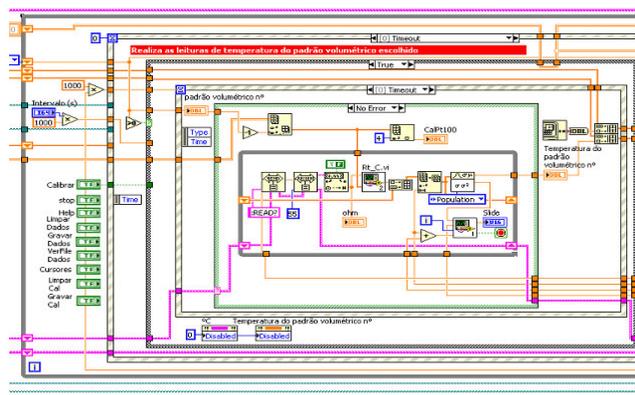


Figura 2 - Diagrama de blocos

2.3 Calibração dos sensores de temperatura

Foi criada uma rotina especialmente concebida para a seleção, leitura, registo e salvaguarda de dados que permitem a calibração *in situ* dos sensores de temperatura (termómetros de resistência de platina de 100 ohm) e respetiva unidade de leitura, otimizando as capacidades existentes e eliminando os tempos de desmontagem dos componentes.

Esta calibração é realizada no LVO, a cinco temperaturas nominais (17 °C, 20 °C, 23 °C e 25 °C), diretamente rastreáveis ao Laboratório de Temperatura do IPQ. Foi utilizado um banho de óleo termo regulado, e um banho de gelo para a obtenção dos valores de resistência a 0 °C, onde são imersos os sensores a calibrar. A determinação dos erros de cada sensor, os respetivos coeficientes e as incertezas associadas foram determinados pelo Laboratório de Temperatura por comparação com um padrão próprio e através de uma ponte automática de resistências.

Os valores determinados são posteriormente introduzidos no ficheiro de configuração do módulo aplicativo, para a aplicação dos modelos corretivos já referidos.

2.4 Calibração de recipientes graduados

O modelo matemático que suporta a determinação do volume de água de um recipiente calibrado, à temperatura de referência de 20 °C, é o seguinte [2]:

$$V_{20} = V_0 [1 - \gamma_P (t_0 - t_P) + \beta_L (t_R - t_P) + \gamma_R (t_{0R} - t_R)] + \delta V_{menp} + \delta V_{menr} + \delta V_{rep} + \delta V_{evap}$$

Onde:

V_{20} – volume, à temperatura de 20 °C, em L

V_0 – volume obtido através do padrão volumétrico, à temperatura de referência, em L

γ_P – coeficiente de expansão cúbica do material do padrão, em °C recíprocos

t_0 – temperatura de referência do padrão, em °C, 20 °C

t_P – temperatura da água no padrão, em °C

β_L – coeficiente de expansão térmica da água, em °C⁻¹

t_R – temperatura da água no recipiente, em °C,

γ_R – coeficiente de expansão cúbica do material do recipiente, em °C⁻¹

t_{0R} – temperatura de referência do recipiente, em °C, 20 °C

δV_{menp} = menisco do padrão

δV_{menr} = menisco do recipiente

δV_{rep} = repetibilidade

δV_{evap} = evaporação

Tendo em conta o modelo indicado as componentes de incerteza associadas à calibração por volumetria são [4], o padrão volumétrico, o coeficiente de expansão térmica cúbico do material do padrão e do recipiente, a temperatura da água no padrão e no recipiente, o coeficiente de expansão térmica da água, o menisco do padrão e do recipiente, as perdas de água e a repetibilidade do ensaio.

2.5 Determinação dos valores de temperatura

A partir dos dados de calibração dos sensores Pt100, que incluem os potenciais desvios da unidade leitura em ohm, bem como os desvios introduzidos pelo scanner de comutação utilizado, são caracterizados os erros do sistema em cada canal, englobados nos parâmetros determinados pelo Laboratório de Temperatura e aplicados à equação simplificada de Callendar-Van Dusen que descreve a relação entre resistência e temperatura e que é usada pelo módulo aplicativo na obtenção do valor de temperatura em cada ponto.

Assim, o modelo matemático usado para a determinação dos valores de temperatura é uma aplicação directa da conhecida equação simplificada de Callendar-Van Dusen, cujo balanço de incerteza inclui o desvio padrão experimental da média das leituras, a resolução do instrumento de medida e a incerteza associada à calibração de cada sensor.

3. RESULTADOS

Após a análise dos resultados da calibração verificou-se que as incertezas dos 11 sensores possuem valores entre 0,005 °C e 0,007 °C o que significa uma diminuição da incerteza muito significativa da medição da temperatura da água, comparativamente ao sistema de medição anteriormente instalado no LVO que possuía uma incerteza de 0,1 °C.

Com base nestes resultados foi recalculado o valor da incerteza de vários recipientes graduados de capacidades distintas, tal como descrito na tabela seguinte:

Tabela 1 – Incerteza da medição de volume

Volume (L)	Incerteza do volume antes da automatização (L)	Incerteza do volume depois da automatização (L)	Varição (L)	Varição (%)
5	0,00034	0,00032	0,00002	5,9
10	0,00067	0,00064	0,00003	4,5
20	0,0015	0,0014	0,00005	3,2
50	0,0029	0,0028	0,0001	3,4
100	0,0121	0,0120	0,0001	1,0
200	0,0601	0,0598	0,0003	0,5
500	0,153	0,152	0,001	0,7

Esta optimização da metodologia de leitura da temperatura da água dentro dos padrões volumétricos permitiu uma redução até 5 % na incerteza expandida associada a medição do volume de recipientes graduados por volumetria.

4. CONCLUSÃO

O desenvolvimento dos algoritmos apresentados, aliados à versatilidade e funcionalidades implementadas, permitiu a automatização e centralização das leituras da temperatura dos padrões

volumétricos existentes no laboratório de volume, criando um sistema compacto de baixo custo projectado para a obtenção de uma maior exactidão das medições devido à melhor resolução na determinação dos valores de temperatura e à eliminação do erro do operador. O sistema permite o acompanhamento interactivo do operador, através da visualização da estabilização da temperatura e a possibilidade de escolha dos pontos mais estáveis. Tornaram também possível a calibração *in situ* dos sensores, eliminando os tempos de actuação de desmontagem dos componentes, o cálculo estatístico automático e a aplicação em *run time* de modelos correctivos.

Como desenvolvimento futuro está prevista a implementação de uma base de dados com capacidade de análise temporal do comportamento de cada sensor.

REFERÊNCIAS

- [1] Batista, E., Filipe E., Lourenço H., “Metodologias de calibração de recipientes com grande capacidade volumétrico”, *in* Proceedings da conferência SPMET 2004;
- [2] Almeida, N., Batista, E., Filipe, E., “Evaluation of the influence of the liquid used in the verification of fuel dispensers and their standard calibration”, OIML Bulletin, volume L, number 4, October 2009;
- [3] Ribeiro, L. F., Godinho, M. I. A., Cabral, A., Oliveira, V., Nunes, M. C., Rebordão, J. M., “Aplicações Desenvolvidas no Âmbito da Metrologia Eléctrica e de Vibração no INETI”;
- [4] Batista, E., Filipe, E., Almeida, N., “Uncertainty analysis in calibration of standard volume measures”, *Advanced Mathematical and Computational Tools in Metrology and Testing*, World Scientific Publishing Company 2009.

DESENVOLVIMENTO DE MODELOS METROLÓGICOS PARA A AVALIAÇÃO QUANTITATIVA E SEMI-QUANTITATIVA, POR GC-MS, DA LEGALIDADE DE AEROSSÓIS DE AUTO-DEFESA

Daniel M. Silveira^{a*}, Ricardo J. N. Bettencourt da Silva^b, M. Filomena G. F. C. Camões^b, Pedro A. S. Salgueiro^a

^a Laboratório de Polícia Científica, PJ, 1169-007 Lisboa * email – daniel.msfc@gmail.com

^b CCMM - Departamento de Química e Bioquímica, FCUL, Campo Grande, 1749-016 Lisboa

RESUMO

A legislação portuguesa delimita a utilização de aerossóis de auto-defesa a um só agente lacrimogéneo: capsaicina, com concentração inferior a 5% (m/v). Assim, a qualidade da análise ao conteúdo destes deve ser assegurada por um método analítico adequado e validado, com desempenho monitorizado. Após a identificação de capsaicina como substância activa, procede-se à sua quantificação numa sucessão de dois procedimentos. Primeiro, as amostras são analisadas semi-quantitativamente (calibração mono-ponto). Sempre que a incerteza deste ensaio resulte numa avaliação “inconclusiva”, é necessária uma determinação quantitativa (calibração multi-ponto). A legalidade é avaliada com base na incerteza da medição estimada por um modelo metrológico adequado. A incerteza relativa expandida estimada para as medições semi-quantitativas e quantitativas, entre 3-7% (m/v), é adequada ao objectivo do ensaio visto ser menor que os valores máximos alvo de 30 e 15% respectivamente. A incerteza associada a medições semi-quantitativas é apenas superior à anterior entre 2 e 3 % (m/v).

1. INTRODUÇÃO

Apenas aerossóis de auto-defesa (arma de defesa pessoal com base em agentes lacrimogéneos) de princípio activo capsaicina ou *Oleoresin Capsicum*, com concentração inferior a 5% (m/v), são permitidos em Portugal [1]. A Polícia Judiciária é a responsável pela análise destas armas, possuindo para isso, um método analítico adequado. Assim, é necessária a utilização de um procedimento de análise validado e um controlo rigoroso de qualidade dos ensaios. A avaliação da conformidade das armas com a legislação encontra-se dividida em duas etapas: uma avaliação qualitativa, onde se identifica o agente lacrimogéneo (identificação através de GC-MS, não detalhada neste artigo[2]) e uma avaliação quantitativa, que apenas é realizada caso o princípio activo identificado seja capsaicina.

A avaliação quantitativa (realizada por GC-MS) divide-se dois tipos de análise. Primeiro procede-se a uma análise semi-quantitativa, baseada numa calibração mono-ponto, onde se avalia a concentração de capsaicina através de um calibrador de concentração equivalente ao limite legal. Caso o resultado seja “inconclusivo” proceder-se-á à segunda análise, quantitativa, determinando-se a concentração de capsaicina por meio de uma curva de calibração multi-ponto. Em ambas as análises, a avaliação da legalidade do aerossol é efectuada recorrendo-se à incerteza das medições. Este facto pressupõe um levantamento de todas as fontes de incerteza que

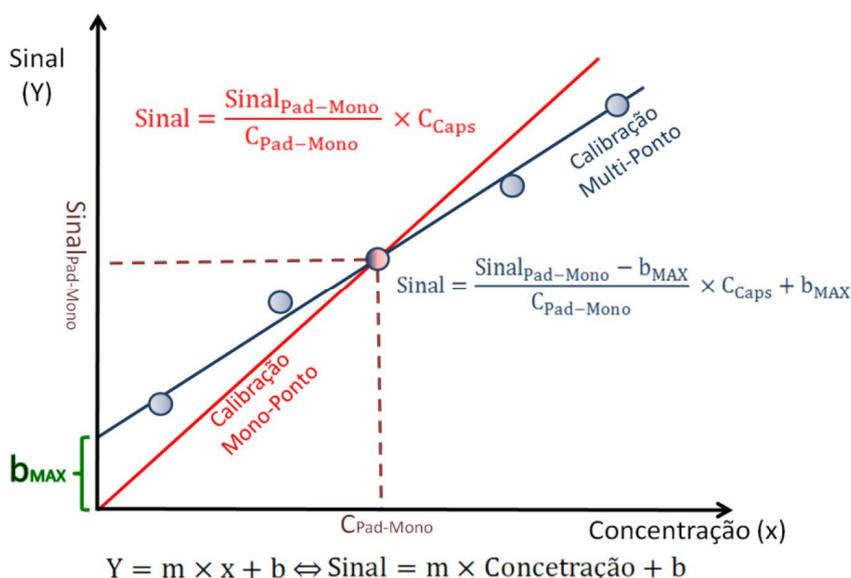


Fig. 1: Exemplificação gráfica da avaliação do erro sistemático associada a uma calibração mono-ponto.

afectam os resultados de ambas as análises. O método analítico possui uma gama global de trabalho entre 3 e 7% (m/v), centralizada a 5% (m/v) - limite legal. A passagem da avaliação qualitativa para a componente quantitativa envolve uma diluição da amostra ($V_1 + V_2$) em 20x, numa mistura de metanol-clorofórmio (1:1). Esta mesma mistura será utilizada como solvente na preparação dos calibradores de capsaicina. Nas avaliações quantitativas recorre-se ao uso de um padrão interno, tetracosano.

Tome-se em consideração que a principal diferença entre os dois procedimentos é a quantificação de capsaicina, sendo que na análise semi-quantitativa é efectuada uma calibração com um calibrador (considerando uma resposta instrumental ideal – Equação 1 e Fig. 1) e na análise quantitativa recorre-se a uma calibração com 5 calibradores (3, 4, 5, 6 e 7 % (m/v)).

$$Sinal = \frac{Sinal_{Pad-Mono}}{C_{Pad-Mono}} \times C_{Caps} \quad (1)$$

onde $Sinal$ e $CCaps$ são o sinal instrumental e a concentração de capsaicina da amostra (sem factor de diluição associado) e $Sinal_{Pad-Mono}$ e $C_{Pad-Mono}$ são o sinal instrumental a concentração de capsaicina do calibrador da calibração mono-ponto, respectivamente.

2. RESULTADOS

O desenvolvimento dos modelos metrológicos teve por base os resultados obtidos durante a validação dos métodos analíticos [2-3]. Os tempos de retenção da capsaicina e padrão interno, tal como a sensibilidade do equipamento (GC-MS) são verificados no início de cada sequência instrumental com base num historial de calibrações efectuadas em condições de precisão intermédia.

Cada uma das análises quantitativas terá o seu próprio controlo de qualidade (fluxogramas em ANEXOS – Fig. A e B). A validação da calibração mono-ponto realizou-se através do estudo das leituras dos calibradores em condições de repetibilidade e precisão intermédia, na sequência de análise adoptada em rotina (Branco → Calibrador → Amostras → Calibrador → Amostras → Calibrador). A validação da calibração multi-ponto teve o mesmo princípio, tendo-se efectuado o estudo de diferentes curvas de calibração (sequência: Branco → Padrões de calibração (análise por ordem crescente de concentração) → Amostras → Padrões de calibração → Amostras → Padrões de calibração). O controlo de qualidade da componente semi-quantitativa é efectuado recorrendo-se à

análise de um padrão de capsaicina, antes e após a análise das amostras, garantindo a funcionalidade do método analítico (Fig. A – critérios 1 e 2) e a estabilidade do sinal instrumental durante análise de amostras (Fig. A – critério 5), respectivamente, além do controlo de um branco para verificação da existência ou não de alguma contaminação. Os critérios de aceitação foram estabelecidos com informação de validação referente aos parâmetros quantitativos obtidos em condições de repetibilidade (Fig. A e B - critérios 3, 4 e 5) e precisão intermédia (Fig. A e B – critérios 1 e 2) sendo usados para avaliar os resultados de amostras (Fig. A – critério 5), calibrador (Fig. A – critérios 1 e 2) e replicados de ambos (Fig. A – critérios 3, 4 e 5). A incerteza ($U_{caps-Mono}$) associada à determinação da concentração de capsaicina numa calibração mono-ponto ($C_{caps-Mono}$) será utilizada para averiguar a legalidade do aerossol de auto-defesa. Neste caso sempre que o limite

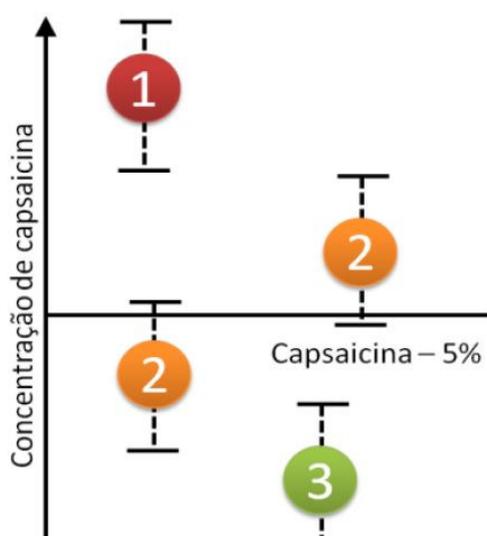


Fig. 2: Possíveis avaliações de legalidade de amostras: 1 – Amostra ilegal, 2- Resultado inconclusivo, 3 – Arma Legal.

superior do intervalo de confiança estabelecido ($C_{caps-Mono} \pm U_{caps-Mono}$) for inferior a 5%, a arma é considerada como legal (Fig. A – Decisão 1), caso contrário recorre-se a uma quantificação mais rigorosa, utilizando-se uma calibração multi-ponto (Fig. A – Decisão 2) (Fig. 2) [2,4].

O controlo de qualidade da análise quantitativa é realizado de forma semelhante ao referido em cima para a semi-quantitativa (fluxograma em ANEXOS – Fig. B), com um controlo acrescido da linearidade da curva de calibração (Fig. B – critério 6) e da resposta do modelo de calibração. A primeira é verificada através de uma análise visual da curva e pelo valor do coeficiente de determinação (R^2), sendo que se considera que o modelo de calibração está a dar uma resposta adequada se a diferença entre a concentração determinada experimentalmente num dado padrão de controlo e a sua respectiva concentração real, for inferior à incerteza expandida combinada da diferença de ambas (Fig. B - critério 7). Também neste caso recorrendo-se a padrões de controlo e/ou de calibração (Fig. 6 – critério 1 e 2) e replicados, para averiguar a funcionalidade e sensibilidade do método analítico e aceitar resultados de amostras (Fig. B – critério 5) e replicados (Fig. B – critérios 3, 4 e 5), respectivamente. Existirá também um controlo sobre as contaminações através da análise de um branco (o sinal do branco deverá ser 1/10 do sinal do padrão de menor concentração). Nesta análise é também com a incerteza da medição ($U_{caps-Multi}$) que se averigua a conformidade da arma de defesa pessoal. Assim a arma será considerada legal se a condição anteriormente referida para a análise semi-quantitativa (para o mesmo efeito), se verificar. Se o limite inferior do intervalo de confiança ($C_{caps-Multi} \pm U_{caps-Multi}$) for superior a 5% então a arma é considerada como ilegal. Contudo o resultado poderá ser dado como inconclusivo se o valor da quantidade medida for metrologicamente equivalente ao limite legislativo (Fig.2) [2-4].

Assim a incerteza da medição têm um papel importante a desempenhar na avaliação da legalidade dos aerossóis de auto-defesa [4]. Só um levantamento de todas as fontes de incerteza que afectam o resultado de ambas as análises quantitativas permitirá um cálculo de incerteza realista e adequado ao objectivo do ensaio. Todas as fontes de incerteza contabilizadas para cada uma das análises podem ser consultadas nas figuras 3 e 4, através dos respectivos diagramas causa-efeito. A diluição da amostra, preparação das soluções stock (massa, volume, pureza, etc.) e preparação dos padrões de calibração, tal como a repetibilidade instrumental do sinal são fontes de incerteza comuns a ambas as avaliações quantitativas. A utilização do padrão interno também foi um factor a ter em conta na incerteza da medição.

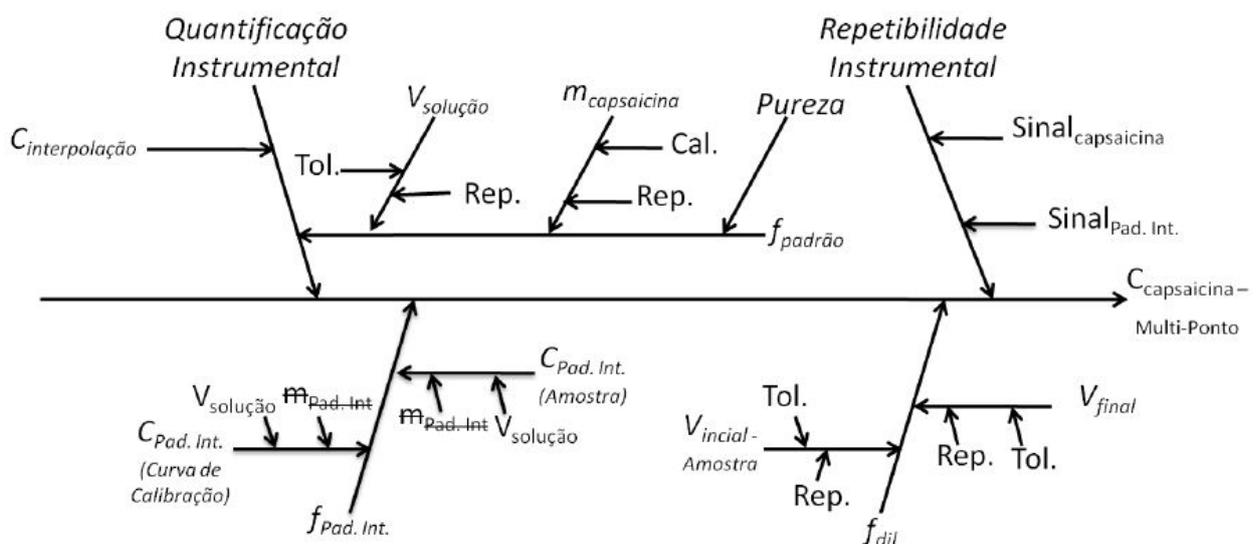


Fig. 3: Diagrama causa-efeito para a incerteza associada à calibração mono-ponto.

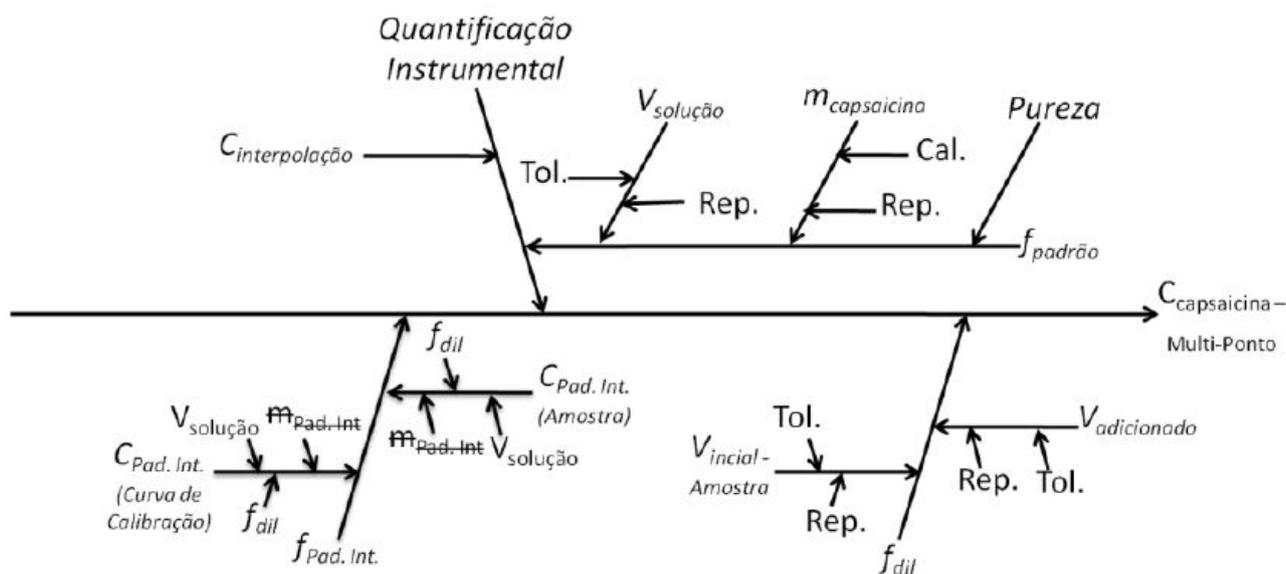


Fig. 4: Diagrama causa-efeito para a incerteza associada à calibração mono-ponto.

De referir que a ausência do vector correspondente à repetibilidade instrumental na figura 3 deve-se a esta fonte já se encontrar contabilizada em “ $C_{interpolação}$ ”.

As incertezas associadas à preparação dos padrões de calibração ($f_{padrão}$) e factor de diluição (f_{dil}) foram determinadas com base em [5-6]. Já a incerteza associada ao facto de se utilizar o padrão interno ($f_{Pad.Int.}$) é quantificada combinando-se a incerteza associada à preparação do padrão interno na amostra e nos padrões de capsaicina [2]. A incerteza associada à repetibilidade instrumental na análise semi-quantitativa foi determinada com base no desvio padrão residual obtido nas curvas de calibração durante o período de validação [2]. A incerteza associada ao modelo de calibração na análise quantitativa foi calculada como descrito em [6], sendo que para a semi-quantitativa recorreu-se à diferença entre a equação 1 (determinação da concentração de capsaicina com base na resposta do calibrador – C_{Caps}) e a equação 2 (cálculo da concentração de capsaicina com base na resposta do calibrador, mas tendo em conta o desvio à verdadeira resposta do equipamento – $C_{Caps-Desvio}$), dando origem à equação 3. A incerteza terá em conta uma distribuição rectangular [2].

$$Sinal = \frac{Sinal_{Pad-Mono} - b_{MAX}}{C_{Pad-Mono}} \times C_{Caps-Desvio} + b_{MAX} \quad (2)$$

$$(C_{Caps} - C_{Caps-Desvio}) = C_{Pad-Mono} \times \left[\left(\frac{Sinal}{C_{Pad-Mono}} \right) - \left(\frac{Sinal - b_{MAX}}{C_{Pad-Mono} - b_{MAX}} \right) \right] \quad (3)$$

onde: b_{MAX} é o valor máximo da ordenada na origem, determinado durante o período de validação.

A verificação do modelo metrológico com soluções de teor de capsaicina conhecido (na gama de trabalho) permitiu avaliar a eficácia do mesmo tendo sido efectuado para ambos os procedimentos quantitativos. Os modelos metrológicos de medição também foram usados para avaliar o peso relativo das diversas fontes de incerteza. Todavia, com a existência de fontes de incerteza comuns a ambos os tipos de análise é no modelo de calibração que estas se irão diferenciar, sendo esta uma das fontes que mais contribui para a incerteza final. A fonte de incerteza associada à preparação dos padrões de capsaicina muito devido ao “Volume de solução”, proveniente do balão volumétrico utilizado para a preparação das mesmas e a fonte de incerteza associada à repetibilidade instrumental (aplicado apenas

à calibração mono-ponto) também se destacam. Já a incerteza associada à utilização do padrão interno e à diluição da amostra são desprezáveis quando comparadas com as restantes.

Verificou-se existir um desvio de 2 a 3% por parte da incerteza expandida relativa de medições semi-quantitativas para medições quantitativas, estando ambas abaixo dos valores limites de 30 e 15% respectivamente. Como seria de esperar no caso da medição semi-quantitativa, a incerteza revelou-se menor quando a concentração da amostra se encontra perto da concentração do calibrador (5 % (m/v)) e maior nos extremos da gama de trabalho, enquanto na medição quantitativa a incerteza tende a aumentar com a concentração.

3. CONCLUSÕES

Poder-se-á concluir que, apesar da diferença entre ambas as análises quantitativas e respectivas incertezas, a utilização inicial da calibração mono-ponto permitirá a determinação da concentração de capsaicina, sem a demorada e dispendiosa tarefa de preparação de diversos calibradores, com incerteza semelhante à calibração multi-ponto. O levantamento das fontes de incertezas e respectivas quantificações permitiu a comparação entre os dois procedimentos, verificando que o uso da calibração mono-ponto para concentrações de capsaicina perto da concentração do padrão de controlo, em nada aumenta a incerteza associada ao resultado final.

REFERÊNCIAS

- [1] Lei n.º 5/2006 de 23 de Fevereiro, com a redacção que lhe foi dada pela lei 17/2009 de 6 de Maio - Lei das Armas
- [2] Silveira. D, Desenvolvimento e validação de e identificação e quantificação de agentes lacrimogéneos em armas de defesa pessoal, Dissertação de Mestrado, 2011, FCUL
- [3] Eurachem, "The Fitness for Purpose of Analytical Methods", 1998
- [4] Eurachem, CITAC, "Use of uncertainty information in compliance assessment", 2007, 1ª Edição, Eurachem
- [5] ISO, "Guide to the expression of uncertainty in measurement", International Organization for Standardization, 1995, Geneva, Switzerland
- [6] Eurachem, CITAC, Quantifying uncertainty in analytical measurement, Guide CG4, 2000, 2ª Edição, Eurachem

ANEXOS

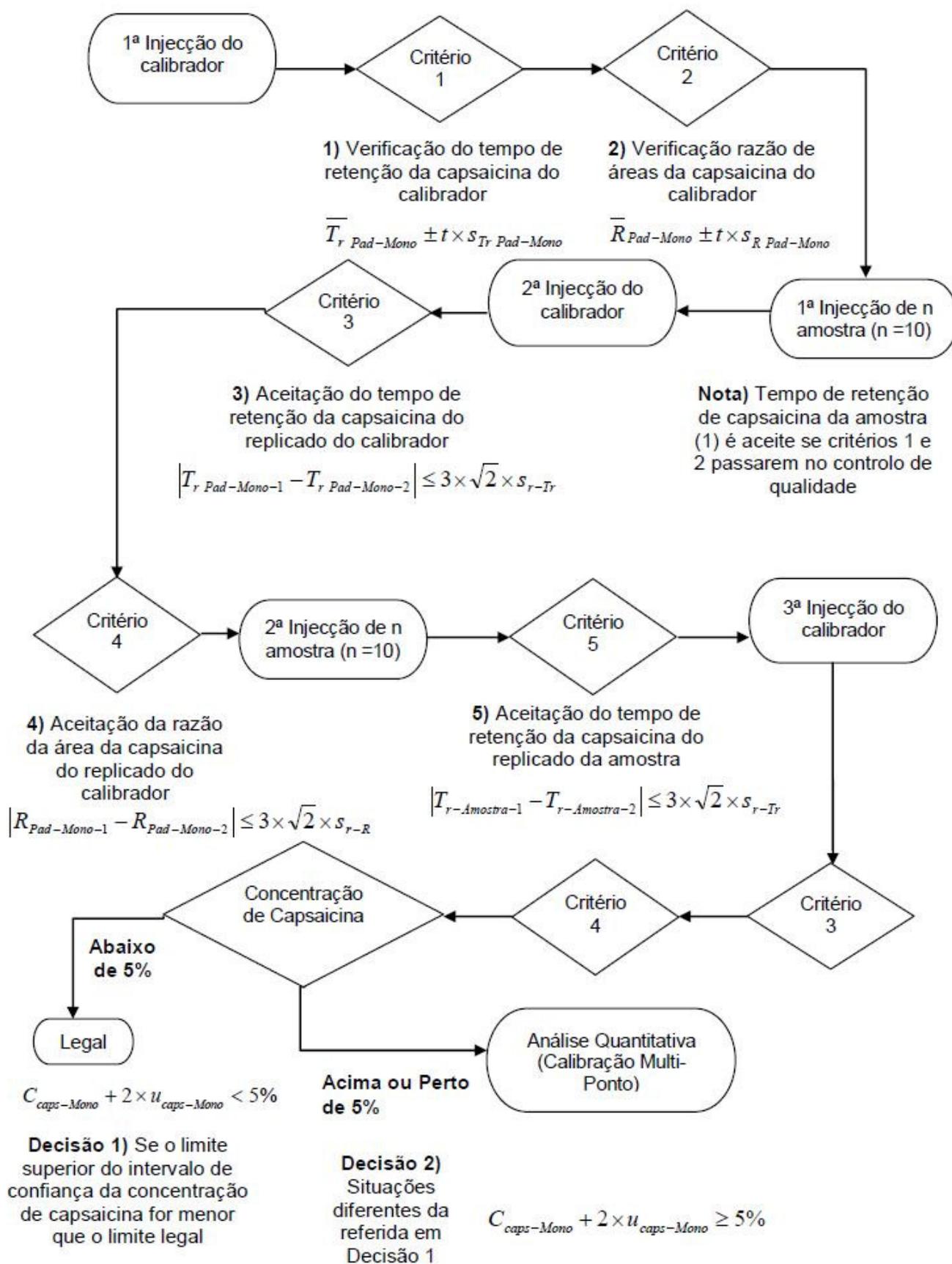


Fig. A: Fluxograma da análise semi-quantitativa (Calibração Mono-Ponto).

Legenda:

$T_{r\ Pad-Mono}$ e $R_{Pad-Mono}$ são o tempo de retenção, e razão das áreas do calibrador (área do pico de capsaicina / área do pico de tetracosano) (padrão mono-ponto), respectivamente, t é o valor da função t-student para o número de graus de liberdade adequados e para um nível de confiança de 99 %, $S_{Tr\ Pad-Mono}$ e $S_{R\ Pad-Mono}$ são os desvios padrão (em condições de precisão intermédia) do tempo de retenção e da razão de áreas do calibrador, respectivamente, S_{r-Tr} e S_{r-R} são os desvios padrão (em condições de repetibilidade) do tempo de retenção e da razão de áreas, respectivamente, $T_{r-Amostra}$ é o tempo de retenção da amostra, $C_{caps-Mono}$ é a concentração de capsaicina determinada por calibração mono-ponto e $u_{caps-Mono}$ é a incerteza padrão associada à concentração de capsaicina determinada por calibração mono-ponto.

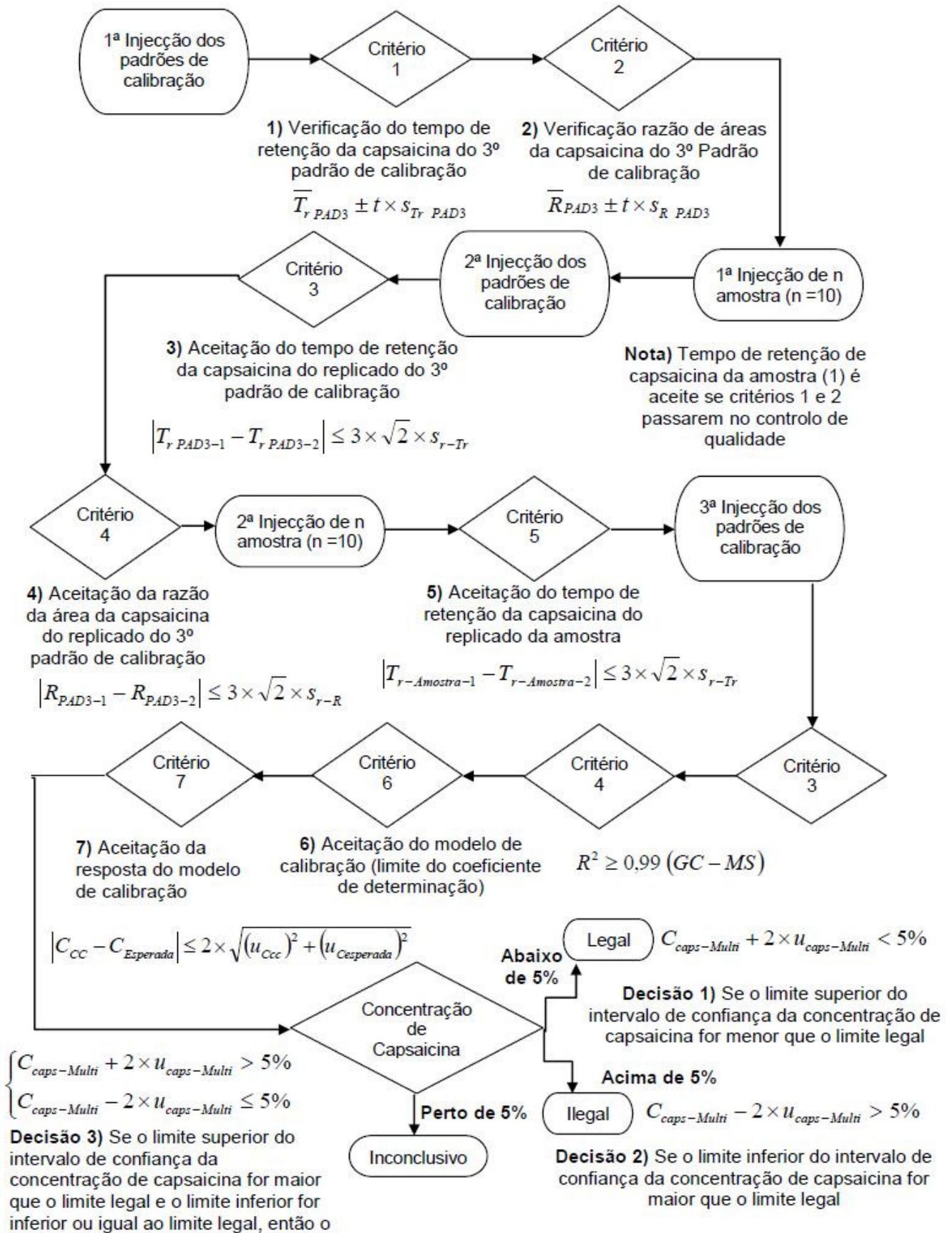


Fig. B: Fluxograma da análise quantitativa (Calibração Multi-Ponto).

Legenda:

T_{rPAD3} e R_{PAD3} são o tempo de retenção, e razão das áreas do 3º padrão de calibração, respectivamente, S_{TrPAD3} e S_{RPAD3} são os desvios padrão (em condições de precisão intermédia) do tempo de retenção e da razão de áreas do 3º padrão de calibração, respectivamente, s_{r-Tr} e s_{r-R} são os desvios padrão (em condições de repetibilidade) do tempo de retenção e da razão de áreas, respectivamente, $T_{r-Amostra}$ é o tempo de retenção da amostra, R^2 é o coeficiente de determinação da curva de calibração obtida, C_{CC} e u_{CCc} são a concentração de capsaicina e respectiva incerteza padrão do 3º padrão de calibração determinados pelo modelo de calibração, $C_{Esperada}$ e $u_{Cesperada}$ são a concentração (real) de capsaicina e respectiva incerteza padrão do 3º padrão de calibração obtidas na preparação dos padrões, $C_{caps-Multi}$ é a concentração de capsaicina determinada por calibração multi-ponto e $u_{caps-Multi}$ é a incerteza padrão associada à concentração de capsaicina determinada por calibração multi-ponto.

Notícias da Metrologia

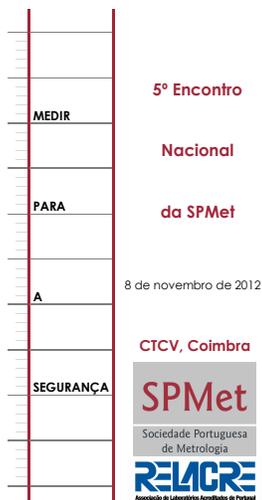
Congressos, Conferências e Simpósios



Realiza-se no próximo dia 18 de outubro de 2012, no Auditório do LNEG – Alfragide o **Symposium RELACRE – FELAB** subordinado ao tema “**Globalização e**

Internacionalização – Perspetivas e Oportunidades de Futuro”

<http://relacre.formare.pt/portal/Default.aspx?tabid=68>



No próximo dia **8 de novembro**, a SPMet, em parceria com a RELACRE, organiza o seu 5º Encontro Nacional, subordinado ao tema **MEDIR PARA A SEGURANÇA**, no CTCV - Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro, em Coimbra.

<http://www.spmet.pt>



Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science

14th – 18th October 2013
Funchal

<http://www.tempmeko2013.pt>



A SPMet, em parceria com a RELACRE e com o apoio do IPQ, do LREG, da Universidade da Madeira, Instituto do Vinho, do Bordado e do Artesanato da Madeira e das Autoridades Regionais, está a organizar o Congresso TEMPMEKO - 2013 no âmbito do **TC12 - Temperature and Thermal Measurements** da IMEKO. Este evento será realizado no Centro de Congressos do hotel CS Madeira, no Funchal, de 14 a 18 de outubro de 2013. Prevê-se o primeiro convite para comunicações no próximo mês de outubro.

De 6 a 7 de junho de 2013: **12th Workshop on New Perspectives in Measurements, Tools and Techniques for Industrial Applications**, no âmbito do **TC10 - Technical Diagnostics**, Florença – Itália.

<http://www.imeko.org/>

De 18 a 19 de julho de 2013: **19th IMEKO TC4 Symposium Measurements of Electrical Quantities**, organização conjunta com **17th TC4 - IWADC Workshop on ADC and DAC Modelling and Testing**, Barcelona – Espanha.

<http://www.imeko.org/>

De 4 a 6 de setembro de 2013: **Joint International Symposium IMEKO** em_Genoa - Itália, no âmbito do **TC1 - Education and Training in Measurement and Instrumentation**, **TC7 - Measurement Science (1975-1993: Measurement Theory)** e **TC13 - Measurements in Biology and Medicine**.

<http://www.imeko.org/>

Realiza-se de 24 a 26 de setembro de 2013 a **16th International Flow Measurement Conference – FLOMEKO 2013**, em Paris, no âmbito do **TC9 - Flow Measurement** da IMEKO.

Datas importantes:

- submissão de resumos *on line* – 5 janeiro 2013
- notificação de aceitação – 1 março 2013
- submissão de comunicações *on line* – 1 junho 2013

<http://www.flomeko2013.fr/>



Em **Outubro de 2013: 16th International Metrology Congress**, em Paris, organizado pelo *Collège Français de Métrologie* em colaboração com as universidades, organizações internacionais (BIPM, EURAMET, NCSLI, OIML), laboratórios de nacionais de metrologia e parceiros da indústria.

<http://www.cfmetrologie.com/international-metrology-congress.html>

Publicação de Documentos



Foi publicada a 1.^a edição Luso-Brasileira do **Vocabulário Internacional de Metrologia, VIM 2012**

Edição portuguesa - IPQ:

http://www.ipq.pt/backfiles/VIM_IPQ_INMETRO_2012.pdf

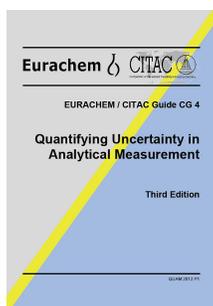
Edição brasileira - INMETRO:

http://www.inmetro.gov.br/infotec/publicacoes/vim_2012.pdf



Foi recentemente publicado pela ISO o Relatório Técnico **ISO/TR 13587:2012 *Three statistical approaches for the assessment and interpretation of measurement uncertainty***

Considera três abordagens estatísticas para a avaliação e interpretação da incerteza de medição: *Frequêncista*, *Bayesiana* e *Fiducial*. Têm como característica comum uma interpretação probabilística para a avaliação dos intervalos de confiança da incerteza de medição. Este documento inclui também uma discussão da relação entre estas três abordagens estatísticas e os métodos propostos no suplemento 1 do GUM.



Foi recentemente publicada a 3.^a edição do Guia da EURACHEM ***Quantifying Uncertainty*** disponível em:

<http://www.eurachem.org/index.php/news/80-nwsquam2012>



EURAMET - Guias Técnicos e de Calibração

A EURAMET – Associação europeia de Laboratórios Nacionais de Metrologia publica no seu *site* uma série de Guias de Calibração e Guias Técnicos com o objetivo de harmonizar os procedimentos de calibração de diversos instrumentos de medição.

<http://www.euramet.org/index.php?id=calibration-guides>

http://www.euramet.org/index.php?id=technical_guides

Guia RELACRE nº 22 - Cálculo de Incertezas em Acústica

O Guia RELACRE nº 22 - Cálculo de Incertezas em Acústica encontra-se em fase final de publicação, sendo disponibilizado em breve aos Associados e, posteriormente, disponibilizado pela RELACRE, de forma gratuita, a toda a comunidade de laboratórios e científica devendo ser distribuído também por interessados de Países de Língua Portuguesa.

<http://relacre.formare.pt/portal/Default.aspx?tabid=69>

A IUPAC convida ao envio de comentários sobre o ***Vocabulary for Nominal Properties and Nominal Examinations - Basic and General Concepts and Associated Terms*** até 30 de novembro de 2012:

<http://www.iupac.org/home/publications/provisional-recommendations/currently-under-public-review/currently-under-public-review-container/vocabulary-for-nominal-properties-and-nominal-examinations-basic-and-general-concepts-and-associated-terms.html>

Fórum Metrologia e Calibração

Metrologia_e_Calibracao · [Fórum Metrologia & Calibração]

Continuamos a contar com o Fórum Metrologia & Calibração como espaço da SPMet para a divulgação de notícias, troca de informações técnicas e resposta a questões sobre Metrologia, Instrumentação, Incertezas, Acreditação, Qualidade, Normalização e temas relacionados. <http://www.spmet.pt>



Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science

14th - 18th October 2013
Funchal

A SPMet, em colaboração com a RELACRE, irá realizar no Auditório do Centro de Congressos do hotel CS Madeira, no Funchal, de 14 a 18 de outubro de 2013, o TEMPMEKO 2013- *Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science*. Este evento conta com o apoio do IPQ e das Autoridades do Governo da Região Autónoma da Madeira.

O primeiro convite à participação e submissão de comunicações está previsto para o próximo mês de outubro.

