

uma série de medidas com uma amostra referência que se aproxime do nível do branco", ou seja,

$$L_D = 2 \cdot s \quad (10.1)$$

Nesta definição, branco significa uma amostra com concentração nula do elemento a detectar, e amostra de referência próxima do branco, significa, um valor de concentração definida pelas especificações do aparelho, pelos resultados da literatura e pelos testes preliminares. Sua concentração é tal que o sinal supera o ruido, após a subtração do background.

Nesta técnica, define-se também a "Sensibilidade", como sendo: "a concentração que equivale a 1% de absorção." Neste caso, depende somente da "inclinação" da "reta de calibração" do instrumento, ou seja,

$$SENS = \frac{\log(ABS)}{a} = \frac{\log(1-T)}{a} = \frac{-\log(0,99)}{a} = \frac{0,00436}{a} \quad (10.2)$$

Assim, na técnica de absorção atômica, o limite de detecção está associado ao nível da flutuação do sinal, e a sensibilidade à variação do sinal com a mudança da concentração. A sensibilidade é melhor quando a reta é muito inclinada, ou seja, detecta pequenos incrementos de concentração.

Em Espectrometria Nuclear, quando o tempo de contagem não possui limitações, o limite de detecção é fixado a partir de um erro máximo aceitável, para a contagem líquida R. Assim, as medidas que satisfazem a condição:

$$S_R < f \cdot R \quad \text{onde } f < 1 \quad (10.3)$$

serão aceitas. Isto permite definir o limite de detecção, determinando-se a taxa mínima de contagem que satisfaz tal condição.

Assim, supondo um sistema de contagem que apresente um background constante e igual a  $(R_B \pm s_B)$  cpm, num tempo de contagem da amostra de  $T_T$  min, tem-se,

$$\sqrt{\frac{C_T}{T_T^2} + s_B^2} \leq f \cdot R \quad (10.4)$$

Se o valor de  $C_T$  é substituído em (10.4) e a equação resultante é resolvida em função da taxa de contagem líquida  $R$ , obtem-se,

$$R \geq \frac{1 + \sqrt{1 + 4 f^2 R_B T_T + 4 f^2 T_T^2 s_B^2}}{2 f^2 T_T} \quad (10.6)$$

Essa equação mostra que a mínima taxa de contagem detectável depende de 3 fatores:

- 1). o fator  $f$ , determinado pelo experimentador;
- 2). a taxa de contagem do background  $R_B$  e sua flutuação  $s_B$ , que depende do sistema de contagem;
- 3). o tempo de contagem total  $T_T$ , que é limitado pela meia-vida do radioisótopo, que está sendo contado, e pela estabilidade do sistema eletrônico.

Em muitos casos essa equação pode ser simplificada, uma vez que os últimos 2 fatores, sob a raiz quadrada, são muito maiores que 1. Então,

$$R \geq \frac{\sqrt{4 f^2 R_B T_T + 4 f^2 T_T^2 s_B^2}}{2 f^2 T_T} = \frac{1}{f} \sqrt{\frac{R_B}{T_T} + \frac{s_B^2}{T_T^2}} \quad (10.7)$$

Se  $R_B / T_T \ll s_B^2$ , então, com uma nova simplificação, resulta,

$$L_D = R \geq \frac{s_B}{f} \quad (10.8)$$

Assim, dependendo do valor do fator  $f$ , tem-se várias "qualidades de medida" fixadas pelo experimentador. Para  $f = 0,5$ , resulta,

$$L_D = 2 \cdot s_B \quad (10.9)$$

Conforme a condição inicial, expressa por (10.3), a contagem líquida de uma fonte radioativa, com sua taxa medida em  $(R \pm s_R)$  não pode fornecer valores negativos.

#### 10.2 - ENFOQUE ESTATÍSTICO DO LIMITE DE DETECÇÃO

Para minimizar a diversidade de definição, Currie e, posteriormente, H. Hötzl, adotaram um sistema de 3 níveis distintos para definir o limite de detecção:

- a). Nível Crítico,  $L_C$   
que deve exceder a algum nível de confiança desejado antes da amostra poder ser dita, conter qualquer atividade detectável a cima do background;
- b). Limite de Detecção,  $L_D$   
em que se pode estar seguro, com um certo nível de confiança, que uma medida ou um procedimento analítico leva à detecção;
- c). Nível Menor Que,  $L_T$   
que é o limite superior para amostras, em que nenhuma atividade de atividade pode ser encontrada. Este valor deve ser conhecido com um determinado nível de confiança, desejado.

Existe uma diferença fundamental no significado entre estes 3 níveis e é necessário não confundi-los.

O primeiro nível  $L_C$ , é um nível "a posteriori", em que se decide após uma medida, se o resultado indica ou não detecção. O segundo nível,  $L_D$ , é um limite "a priori". Responde à questão: "Quanta atividade é necessária existir na amostra para que se possa estar seguro, num certo nível de confiança, de que a atividade será detectável?".

a) Limite Crítico,  $L_C$

Medindo várias vezes uma amostra com taxa de contagem líquida  $R_S$  nula, na presença de uma taxa de contagem de background  $R_B$ , obtém-se uma distribuição normal, centrada em  $R_S=0$ , conforme mostra a figura 1.1, devido às características do sistema de medida.

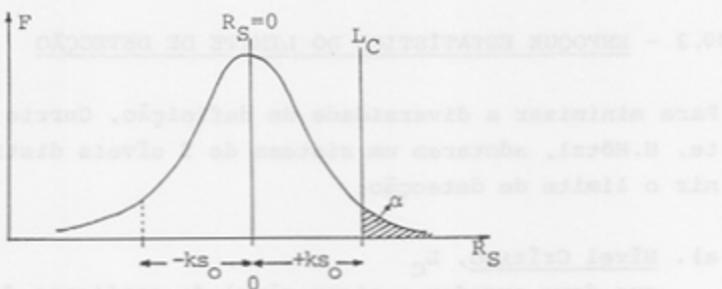


Fig.1.1

Considerando que esta amostra de  $R_S=0$ , apresenta um desvio padrão  $s_0$ , pode-se definir o "Limite Crítico,  $L_C$ " como sendo,

$$L_C = k \cdot s_0 \quad (10.10)$$

onde,  $k$  é o fator que define o nível de 95% de confiança da distribuição ( $k=1,65$ , mono-caudal).

Então, para contagens acima de  $L_C$ , a chance de uma amostra com atividade nula ser registrada é de somente 5%. Em outras palavras, para contagens acima de  $L_C$ , 95% dos casos se deve a atividade presente na amostra.

Portanto, quando a taxa de contagem  $R_S$  é maior que  $L_C$ , existe uma probabilidade de 95% da atividade ser detectada, ou uma chance de 5% de uma contagem nula ser falsamente registrada com um valor positivo.

O limite crítico pode ser expresso em função do desvio padrão do background e dos tempos de contagem. Com efeito, chamando de  $R_O = R_S = 0$ , tem-se,

$$L_C = R_O + k s_O \quad (10.11)$$

Como,

$$\begin{aligned} R_O &= R_T - R_B = 0 \\ s_O^2 &= s_T^2 + s_B^2 \end{aligned}$$

tem-se,

$$s_T = \left( \frac{R_O + R_B}{T_T} \right)^{1/2} = \left( \frac{R_B}{T_T} \right)^{1/2} \quad (10.12)$$

$$s_B = \left( \frac{R_B}{T_T} \right)^{1/2}$$

Então,

$$s_O = s_B \left( \frac{T_B}{T_T} \right)^{1/2} \quad (10.13)$$

$$s_O = \left( \frac{T_B}{T_T} s_B^2 + s_B^2 \right)^{1/2} = s_B \left( 1 + \frac{T_B}{T_T} \right)^{1/2}$$

Portanto, substituindo em (10.11), tem-se,

$$L_C = k \cdot s_B \left( 1 + \frac{T_B}{T_T} \right)^{1/2} \quad (k=1,65) \quad (10.14)$$

onde  $T_T$  e  $T_B$  são os tempos de contagem total e do background res

pectivamente. As chances de serem rejeitados são menor e menor, respectivamente, que as chances de serem aceitos. Quando  $T_B = T_T$ , a equação (9.14) se reduz a,

$$L_C = k \sqrt{2} s_B = 2,33 s_B \quad (10.15)$$

O nível crítico  $L_C$  é usado somente para determinar se uma medida é estatisticamente diferente do background. Ele não deve ser usado como valor do Limite de Detecção ou da Atividade Mínima Detectável. Entretanto, comparando (10.15) com (10.9), onde  $L_D = 2 s_B$ , percebe-se que este limite é vulnerável, e corresponde a um valor de  $k = 1,41$ , ou seja, 92% de intervalo de confiança.

b). Limite de Detecção,  $L_D$

Especificando o valor de  $L_C$  para um sistema, uma medida qualquer possui, 1 chance em 2 para cair à esquerda de  $L_C$ . Para uma taxa de contagem maior que  $L_C$ , tem-se a mesma chance, mas um nível de confiança de 95% na medida da atividade da amostra que estiver sendo medida.

Supondo então, uma amostra com taxa de contagem  $R_S = L_D$ , ou seja com uma atividade tal que se tem 95% de confiança de que será detectada, tem-se, pela Fig. 2,

$$L_D = L_C + k s_D \quad (10.16)$$

onde,

$L_D$  = limite de detecção

$L_C$  = limite crítico

$s_D$  = desvio padrão da taxa líquida de contagem e igual a  $L_D$

$k = 1,65$ , fator que define o intervalo de confiança na distribuição normal

O limite de detecção, assim definido, é um limite prático e com 95%

de grau de confiança de detecção.

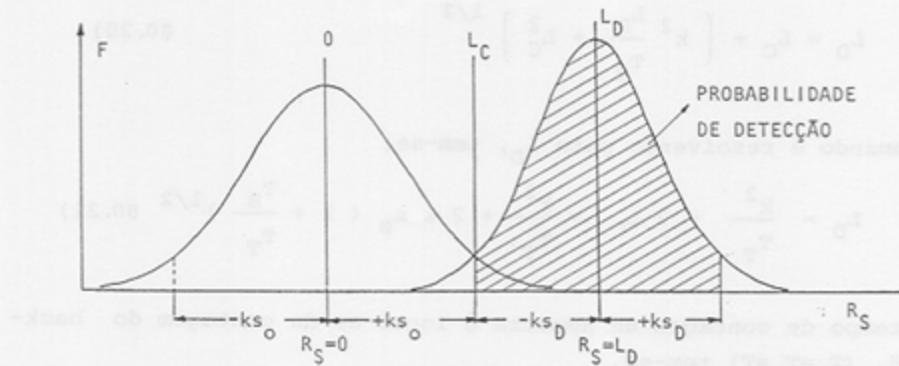


Fig.10.2

Da mesma forma que o limite crítico, o limite de detecção pode ser expresso em função dos tempos de contagem da amostra e do desvio padrão do background. Com efeito,

$$\begin{aligned} L_D &= R_D = R_T - R_B \\ s_D^2 &= s_T^2 + s_B^2 = \frac{R_T}{T_T} + \frac{R_B}{T_B} = \frac{R_D + R_B}{T_T} + \frac{R_B}{T_B} \end{aligned} \quad (10.17)$$

Mas como,  $R_D = L_D$ , tem-se,

$$s_D^2 = \frac{L_D}{T_T} + \frac{R_B(T_T + T_B)}{T_B T_T} \quad (10.18)$$

Levando em (10.16),

$$L_D = L_C + k \left( \frac{L_D}{T_T} + s_B^2 \left( 1 + \frac{T_B}{T_T} \right) \right)^{1/2} \quad (10.19)$$

Tendo em vista o valor de  $L_C$ , dado em (10.14), substituindo na expressão de  $L_D$ , fica,

$$L_D = L_C + \left( k^2 \frac{L_D}{T_T} + L_C^2 \right)^{1/2} \quad (10.20)$$

Rearrumando e resolvendo para  $L_D$ , tem-se,

$$L_D = \frac{k^2}{T_T} + 2 L_C = \frac{k^2}{T_T} + 2 k s_B \left( 1 + \frac{T_B}{T_T} \right)^{1/2} \quad (10.21)$$

Se o tempo de contagem da amostra é igual ao da contagem do background, ( $T_B = T_T = T$ ) tem-se,

$$L_D = \frac{k^2}{T} + 2 \sqrt{2} k s_B \quad (10.22)$$

No caso em que o nível de confiança é de 95%,  $k=1,65$ , e então,

$$L_D = \frac{2,73}{T} + 4,66 s_B \quad (10.23)$$

Pode-se perceber pela expressão (10.23) que mesmo na hipótese da taxa de contagem ser nula ( $R_B=0$ , e  $s_B = 0$ ), o limite de detecção  $L_D$ , terá um valor diferente de zero. Esta situação pode aparecer, por exemplo, em espectroscopia alfa com detector de barreira de superfície, onde a taxa de contagem do background é desprezível, mas o limite de detecção, a priori, tem um valor positivo.

Para os casos em que a taxa de contagem do background não é tão baixa, como por exemplo, nas medidas de atividade beta total, contagem gama, a expressão (10.22) pode ser aproximada para,

$$L_D = 2 \sqrt{2} k \cdot s_B \quad (\text{se } T_B = T_T) \quad (10.24)$$

uma vez que  $s_B$  é grande e o tempo de contagem também. Comparando novamente com a expressão (10.9), percebe-se o valor conservativo do limite de detecção definido por (10.22).

Observando a definição de  $L_C = R_o + k s_o$  em (10.11) e do limite de detecção  $L_D = L_C + k s_D$ , em (10.16), percebe-se facilmente que o intervalo de confiança fixado por  $k$  em (10.11) não precisa necessariamente ser igual ao  $k$ , em (10.16). Eles foram considerados iguais por questão de homogeneidade de critério, ou seja, com 95% de nível de confiança, ou 5% de incerteza. Assim, a expressão (10.24) é às vezes escrita sob a forma,

$$L_D = (k_\alpha + k_\beta) \sqrt{2} s_B \quad (10.25)$$

onde,  $k_\alpha$  = valor de  $k$  que fixa o intervalo e, ao mesmo tempo, a incerteza  $\alpha$ , do tipo I, de concluir falsamente que existe atividade quando  $R_S = 0$ ;

$k_\beta$  = valor de  $k$  que fixa o intervalo acima de  $L_C$  e a incerteza  $\beta$ , do tipo II, de ter uma não detecção quando existe uma atividade na amostra com  $R_S = L_D$

Quando  $k_\alpha = k_\beta = k$ , a expressão (10.25) se reduz a (10.24) (Fig.10.2).

Alguns autores incluem a eficiência do sistema detector na expressão do limite de detecção, como por exemplo, R.Collé et al, ficando,

$$L_D = K (k_\alpha s_o + k_\beta s_D) \quad (\text{equivalente à (10.16)})$$

onde,

$K$  = constante de proporcionalidade relativa à resposta do detector (contagens) para a atividade =  $1/\epsilon$

$\epsilon$  = eficiência total de detecção =  $(I_\gamma \cdot \epsilon_\gamma)$

$I_\gamma$  = probabilidade de emissão gama por decaimento

$\epsilon_\gamma$  = eficiência de detecção gama

Assim, o limite crítico  $L_C$  só é determinado após a amostra ter sido contada e os dados analisados (limite a posteriori) e o limite de detecção  $L_D$ , não depende do resultado da amostra mas sim da "sen-

sibilidade" do processo de medida e, portanto, um limite a priori.

c). Limite Menor que,  $L_{LT}$

O limite crítico foi especificado para determinar se uma medida de contagem é estatisticamente maior ou não que o background. Entretanto, é necessário definir a quantidade de material radioativo que poderia estar presente, mesmo que não seja detectável; ou seja, a taxa de contagem medida é menor que  $L_C$ . Em geral, nem  $L_C$  ou  $L_D$  satisfazem o requisito para o Limite Menor Que,  $L_{LT}$ .

O Limite Menor Que é definido com a máxima taxa de contagem verda deira que uma amostra pode possuir, baseada na medida de  $R_S$ , onde  $R_S < L_C$ . A definição matemática para  $L_{LT}$  é dada por,

$$L_{LT} = R_S + k s_S \quad (10.27)$$

ou

$$L_{LT} = R_S + k \sqrt{2} s_B \quad (10.28)$$

onde  $k$  define o intervalo de confiança. Para 95%,  $k=1,65$  e então a equação (10.28) significa que existe somente 5% de chance para que a atividade presente exceda  $L_{LT}$ .

No caso especial, onde a taxa de contagem líquida é exatamente zero, tem-se,

$$L_{LT} = k s_0 = L_C \quad (10.29)$$

### 10.3 - APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS

A apresentação de resultados de medidas de atividade pode ser feita da seguinte maneira:

1). Cálculo do Limite Crítico dos dados do background, usando as equações,

$$L_C = k \cdot s_B \left(1 + \frac{T_B}{T_T}\right)^{1/2} \quad \text{ou} \quad L_C = 2,33 s_B \quad (k=1,65)$$

2). Teste da taxa de contagem da amostra contra  $L_C$ , como segue,

a). Se  $R_S > L_C$ , o resultado é calculado e relatado como positivo, sob a forma,

$$R_S \pm k_2 s_S \quad (10.30)$$

onde  $k_2 = 1,96$  para um intervalo de confiança de 95% num teste bi-caudal, e o erro da amostra determinado por,

$$s_S = (s_T^2 + s_B^2)^{1/2} \quad (10.31)$$

b). Se  $R_S < L_C$ , o Limite Menor Que é relatado,

$$(R_S + k_1 s_S) \quad (10.32)$$

onde  $k_1 = 1,64$  para um nível de confiança de 95%, num teste mono-caudal, e  $s_S$  é calculado por (10.31)

Para amostras de muito baixa atividade pode ocorrer resultados negativos, ou seja,  $R_S < 0$ . Neste caso é razoável, para todos os valores  $R_S < 0$ , usar  $L_{LT} = L_C$ , ao invés de valores "menores que".

À primeira vista é perturbador que os valores positivos de algumas amostras possam ser menores que os "menores que" de outras. Mas isso é muito frequente.

A presença de resultados negativos, principalmente aqueles que serão ulteriormente comparados com outros, na maioria dos casos deve ser conservada, uma vez que contribuem para cálculos de valores médios e constituem atividades medidas. Seus valores negativos se devem ao modo de se determinar o erro da medida, e à fixação do valor de  $k$  ou  $k_2$  para o intervalo de confiança.

A fig.10.3 mostra valores médios de algumas medidas, calculadas, in

cluindo-se os valores negativos no cálculo do valor médio e somente a parte positiva dos resultados. No primeiro caso, tem-se uma média real, e no segundo, uma valor superestimado, sem muito significado.

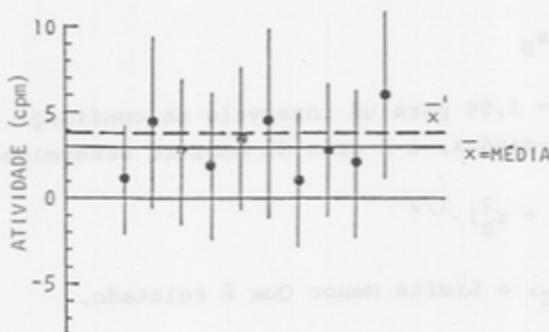


Fig.10.3

#### 10.3.1 - Exemplos

Se deseja determinar a atividade de 2 amostras de  $\text{Co}^{60}$  de baixa atividade. Supõe-se que a medida foi feita num contador proporcional através de sua contagem beta total, com uma eficiência de 0,32 contagens por desintegração para o  $\text{Co}^{60}$ , e com um background médio de 10 cpm.

Ambas amostras e background foram contadas durante 5 minutos. A amostra 1 tem uma taxa de contagem de 12 cpm e a amostra 2 de 14 cpm.

Então,  
 $R_B = 10 \text{ cpm}$   
 $\epsilon = 0,32 \text{ cpm}$   
 $T_T = T_B$   
O nível crítico será,

$$L_C = 2,33 s_B = 2,33 \cdot \sqrt{\frac{10}{5}} = 3,29 \text{ cpm}$$

a). Amostra 1

$$R_{T_1} = 12 \text{ cpm}$$

$$R_S = R_T - R_B = 12 - 10 = 2 \text{ cpm}$$

portanto,

$R_S < L_C$  e possui um valor "Menor Que",

$$R_{\max} = R_S + k_1 s_S$$

como,

$$s_S = \left( \frac{12+10}{5} \right)^{1/2} = 2,1 \text{ cpm}$$

então,

$$R_{\max} = 2,0 + 1,65 \cdot 2,10 = 5,46 \text{ cpm ou } 17,1 \text{ dpm}$$

A amostra 1 apresenta, então, uma contagem  $< 17,1$  dpm de  $\text{Co}^{60}$ .

b). Amostra 2

$$R_T = 14 \text{ cpm}$$

$$R_S = R_T - R_B = 4 \text{ cpm, e portanto, } R_S > L_C$$

A incerteza associada à medida, com um nível de confiança de 95%, é dada por,

$$k_2 \cdot s_S = 1,96 \cdot \left( \frac{14+10}{5} \right)^{1/2} = 4,29 \text{ cpm}$$

Então,

$$(R_S \pm k_2 s_S) = 4 \pm 4,29 \text{ cpm ou } 12,5 \pm 13,4 \text{ dpm}$$

Para este sistema, o Limite de Detecção será,

$$L_D = \frac{k_1^2}{T_T} = 2 L_C = \frac{(1,65)^2}{5} + 2 \cdot 3,29 = 7,12 \text{ cpm} = 22,3 \text{ dpm.}$$

É bom observar que o valor positivo para a Amostra 2 é menor do que o valor "menor que" para a Amostra 1.

#### 10.3.2 - Concentração Mínima Detectável, MDC

A Concentração Mínima Detectável, MDC, não constitui um limite, mas um nível que se pode atingir por todo um método de medida. Ela se distingue do Limite de Detecção por considerar, não somente as características instrumentais (background e eficiência), mas todos os outros fatores e condições que interferem na medida. É uma estimativa "a priori" da concentração da atividade que pode ser acessível sob um conjunto específico de condições de medida. Isto inclui o tamanho da amostra, tempo de contagem, correções de auto-absorção e de decaimento, rendimento químico e qualquer outro fator que influir na determinação da concentração. Seu uso é para estabelecer condições mínimas para a medida, para propósitos regulatórios.

Expressões para o cálculo do MDC são análogas à do  $L_C$ , ou seja,

$$MDC = 4,65 \cdot K^* \cdot s_B \quad (R_s = 0) \quad (10.33)$$

ou

$$MDC = K^* (2,71 + 4,65 \cdot s_B) \quad (R_s \neq 0) \quad (10.34)$$

onde,

$$K^* = \frac{1}{Y \cdot V \cdot T \cdot S \cdot \epsilon \cdot \exp(-\lambda t)} \quad (10.35)$$

Y = rendimento fracional da separação radioquímica

V = tamanho da amostra

T = intervalo de tempo de contagem  
S = fator de correção da auto-absorção  
ε = eficiência de detecção ou contagem  
λ = constante de decaimento do radioisótopo

O fator 4,65 é nada mais que  $2\sqrt{2} \cdot k$ , onde  $k=1,65$ .

#### 10.4 - MULTI-COMPONENTES

##### 10.4.1 - Média e Variância de Conjuntos

Até agora foram feitos cálculos e propagação para valores médios e variâncias de uma mesma variável, a partir de um conjunto de medidas independentes.

No caso da composição de m conjuntos independentes, todos eles pertencentes à mesma população, o valor médio e a variância podem ser obtidos, simplesmente, a partir de,

$$\bar{\bar{x}} = \frac{\sum_{j=1}^m \bar{x}_j}{m} \quad (10.36)$$

$$s_{\bar{x}}^2 = \frac{\sum_{j=1}^m (\bar{x}_j - \bar{\bar{x}})^2}{m(m-1)} \quad (10.37)$$

Uma estimativa mais correta seria através da média ponderada, obti  
da por,

$$\bar{\bar{x}} = \frac{\sum_{j=1}^m w_j \bar{x}_j}{\sum_{j=1}^m w_j} \quad \text{onde } w_j = \frac{1}{s_{x_j}^2} \quad (10.38)$$

O valor  $\bar{\bar{x}}$  é denominado de "Média Global" ou "Grande Média".

Sua variância é determinada por, se aquas as observações = 7

descrevendo-as as despesas as medias = 2

medias das as observações as despesas = 1

despesas as observações as despesas = 1

$$s_x^2 = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m \frac{1}{s_{x_j}^2} \quad (10.39)$$

naturalmente que este tratamento não é válido se algum valor de  $x_j$  for correlacionado com qualquer outro.

Este tipo de tratamento é útil, por exemplo, para comparar os resultados de períodos longos de medida, dentro dos quais, um número grande de medidas foram feitas. Para a comparação dos valores, faz-se testes de hipóteses, onde o grau de liberdade, associado a cada conjunto de  $m$  medidas, é fornecido por um valor efetivo, dado por,

$$\frac{1}{v_{ef}} = \frac{\sum_{j=1}^m s_{x_j}^2}{\sum_{j=1}^m s_{x_j}^2} \quad (10.40)$$

No caso em que  $x_j$  for função de várias outras variáveis  $u, v, w, \dots$  o valor da variância de um grupo  $j$  de dados será,

$$s_x^2 = \left( \frac{\partial x}{\partial u} \right)^2 s_u^2 + \left( \frac{\partial x}{\partial v} \right)^2 s_v^2 + \left( \frac{\partial x}{\partial w} \right)^2 s_w^2 + \dots \quad (10.41)$$

A expressão (10.41) é calculada para cada ponto  $j$ .

Na Fig.10.4 tem-se uma apresentação gráfica de resultados de medidas de  $Cs^{137}$  devido a precipitações de testes nucleares no período de 1959 a 1980, para cujos dados, estes conceitos desenvolvidos po

dem se aplicar. Nesta figura, se percebem variações de medida para medida, de época do ano para época do ano, de ano em ano e, finalmente, de década para década.

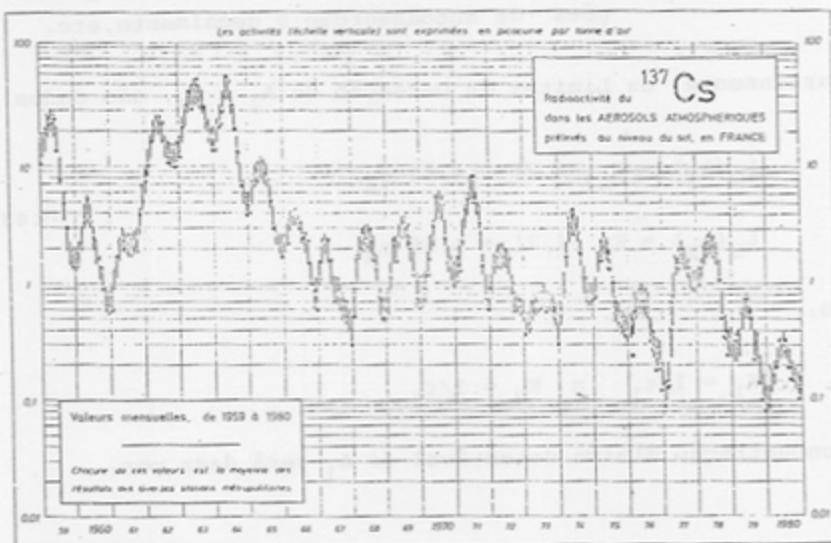


Fig. 10.4

#### 10.4.2 - Concentração Mínima Detectável

A MDC é conceitualmente mais complexa quando a contagem líquida é função da resposta do detector a mais de 2 radionuclídeos presentes na mesma amostra. Nesta situação, a constante  $K^*$  não pode mais relacionar a contagem líquida com a atividade, como no caso de um único radionuclídeo.

Considerando, então, o caso mais simples, que é o de 2 componentes tem-se,

$$N_n = A_1 C_1 \epsilon_1 + A_2 C_2 \epsilon_2 \quad (10.42)$$

onde,

$A_1$  e  $A_2$  = atividades dos 2 diferentes radionuclídeos  
 $\epsilon_1$  e  $\epsilon_2$  = respectivas eficiências de detecção  
 $C_1$  e  $C_2$  = constantes que englobam rendimento químico, correções de autoabsorção e decaimento, etc.

Separadamente, os Limites de Detecção de  $A_1$  e  $A_2$ , são dados por,

$$L_D(A_1) = K_1 (2,71 + 4,65 s_B) \quad (10.43)$$

$$L_D(A_2) = K_2 (2,71 + 4,65 s_B)$$

onde,

$$K_1 = 1/\epsilon_1 \quad \text{e} \quad K_2 = 1/\epsilon_2$$

A concentração mínima detectável de  $A_1$  será dada por,

$$MDC(A_1) = K_1^* 2 k s_1 \quad (10.44)$$

onde,

$$k = k_\alpha = k_\beta = 1,65$$

A contagem líquida correspondente à amostra  $A_1$  será,

$$N_1 = N_{1+2+B} - N_2 - N_B \quad (10.45)$$

e o desvio padrão,

$$s_1 = (s_{1+2+B}^2 + s_2^2 + s_B^2)^{1/2} = (s_{1+B}^2 + 2s_2^2 + s_B^2)^{1/2} \quad (10.46)$$

pois,

$$s_{1+2+B}^2 = s_{1+B}^2 + s_2^2$$

Se a contagem total  $N_{1+B}$  e do background  $N_B$  forem aproximadamente iguais, então,

$$(10.47) \quad s_1 = (2 s_B^2 + 2 s_2^2)^{1/2} \approx \sqrt{2} s_B \left(1 + \frac{s_2^2}{s_B^2}\right)^{1/2}$$

Supondo, pela distribuição de Poisson que, as abas ações são iguais, obtemos a equação (10.48) o resultado seguinte

$$s_2 = \frac{A_2 C_2 \epsilon_2}{T^2}$$

então,  $s_1$  fica,

$$s_1 = \sqrt{2} s_B \left(1 + \frac{A_2 C_2 \epsilon_2}{s_B^2 T^2}\right)^{1/2} \quad (10.48)$$

Levando (10.48) em (10.44), tem-se,

$$\begin{aligned} MDC(A_1) &= K_1^* 2 \sqrt{2} k s_B \left(1 + \frac{s_2^2}{s_B^2}\right)^{1/2} = \\ &= K_1^* 4,65 \cdot s_B \left(1 + \frac{A_2 C_2 \epsilon_2}{s_B^2 T^2}\right)^{1/2} \quad (10.49) \end{aligned}$$

Usando a equação,

$$MDC = K_1^* (2,71 + 4,65 s_B)$$

tem-se,

$$MDC(A_1) = K_1^* \left[ 2,71 + 4,65 s_B \left(1 + \frac{A_2 C_2 \epsilon_2}{s_B^2 T^2}\right)^{1/2} \right] \quad (10.50)$$

onde o valor da constante  $K_1^*$  é dado por,

$$K_1^* = \frac{A_1}{N_n} = \frac{1}{C_1 \epsilon_1 + (A_2/A_1) C_2 \epsilon_2} \quad (10.51)$$

Conforme mostra a expressão de  $K_1^*$ , seu valor depende da relação  $(A_2/A_1)$ , ou seja de um conhecimento a posteriori das atividades na amostra, embora o MDC seja um nível a priori.

XI - COMPARAÇÃO INTERLABORATORIAL

"Os salários são humildes porque conhecem suas limitações; já os limitados só as conhecem quando são humilhados."

As competências interlaboratoriais integraram programas de garantia de qualidade ou de manutenção, a nível nacional e interna

gérico a padões de grandes fáscias, a nível nacional e internacional.

Elas podem ser realizadas sob variadas formas, mas as principais são:

a) - dentro do sistema de referenciamento (traceabilidade tridimensional).

b) - dentro de um mesmo nível hierárquico do sistema de referenciamento;

c) - coordenadas por patrões de referenciamento;

11.1 - Sistema de Referenciamento ou Rastreamento

referência ou órgãos coordenadores.

O sistema de referenciamento ou rastreamento mundial, utilizado

em metrologia das radiações ionizantes, apresenta, em geral, a

vezes hierárquicos:

1) Orgão coordenador internacional, na figura do Bureau International de Pesquisas e de Poids et Mesures (BIPM);

2) órgãos coordenadores e de normatização como o National Bureau of Standards (NBS), Nuclear Regulatory Commission

(NRC), Nuclear Radiation Protection Board (NRPB), Na-

cional Research Council (NRC), etc., ou laboratórios de

padronização primários como, o National Physical Laboratory, Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), etc.;

4) Usuários, constituidos de indústrias, hospitais, labora-

tórios de pesquisas, universidades, secretarias de ministérios

do meio ambiente.

Simplificadamente, pode-se representar o Sistema de Referenciamento ou Rastreamento Metrológico Internacional, pelo diagrama da figura 11.1, denominado de "árvore de rastreabilidade".

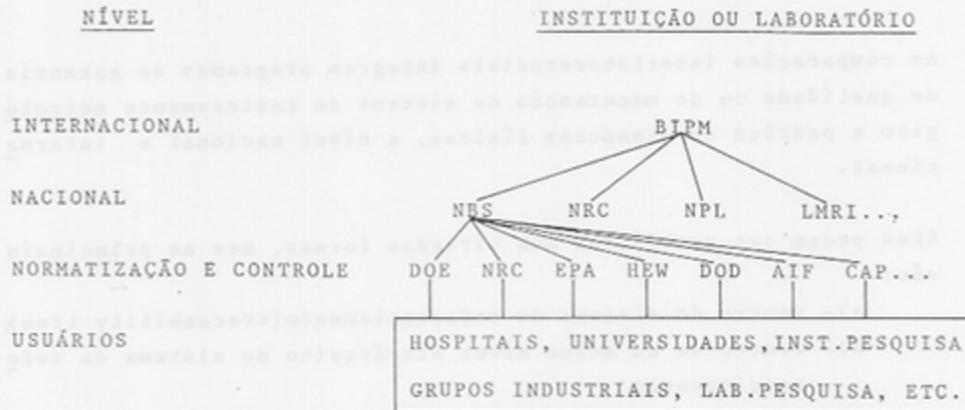


Figura 11.1 - Sistema Mundial de Rastreamento Metrológico

#### 11.2 - Sistema Mundial de Referenciamento Dosimétrico

A medição, com exatidão e precisão, da dose absorvida de radiação ionizante é objeto de constante preocupação da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) e da Organização Mundial da Saúde (WHO), uma vez que afeta fortemente os pacientes submetidos a tratamentos de radioterapia ou a exames de radiodiagnóstico, expondo significativa fração da população mundial à irradiações.

Para isso, estes organismos controlam uma rede mundial, voltada para a garantia de qualidade das medições dosimétricas, por meio de credenciamento de laboratórios de dosimetria, padrão secundário (SSDL), referenciados a laboratórios de dosimetria padrão primário (PSDL), dos hospitais, laboratórios de dosimetria e monitoração. Esta rede tem conexões com a rede de metrologia do BIPM, conforme podem ser identificadas na figura 11.2, bem como os vínculos

culos hierárquicos. O Laboratório de Dosimetria da IAEA (DOL), em Seibersdorf, desempenha o papel de órgão coordenador e laboratório de referência. Grupo de estudos, Comitês e órgãos colegiados complementam esta rede internacional, para apoio e recomendações.

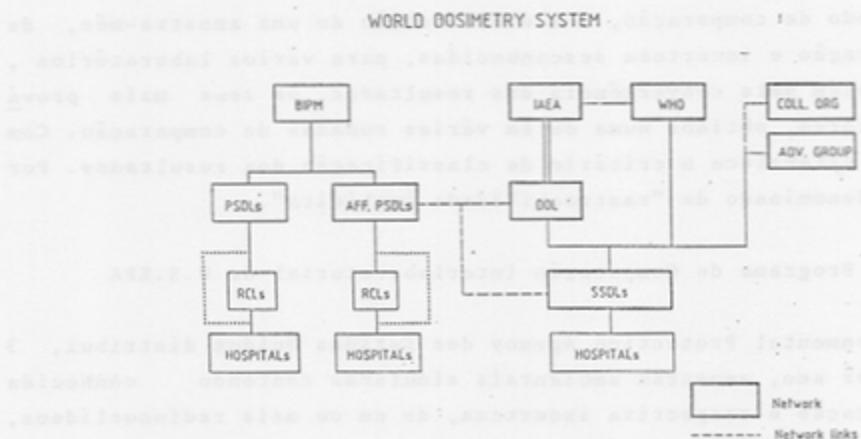


Figura 11.2

### 11.3 - Comparação interlaboratorial num mesmo nível

São comparações realizadas entre laboratórios primários, entre laboratórios secundários ou entre usuários. A promoção de comparações entre laboratórios primários de metrologia de radiação ionizante são muito frequentes, por exemplo, para a padronização da metodologia de calibração de determinado radionuclídeo, ou de determinado tipo de dosimetria com um tipo de dosímetro.

### 11.4 - Comparação com coordenador

Neste tipo de comparação, um órgão coordenador ou um laboratório de referência, distribui uma amostra-mãe, com concentração e incerteza previamente conhecidas, para vários laboratórios participantes.

pantes e avalia a qualidade da análise utilizando um sistema ou um critério de classificação dos resultados em, por exemplo, "bom", "dentro do intervalo de advertência" ou "fora de controle". Este modo de rastreamento metrológico é denominado de "rastreabilidade explícita".

Outro modo de comparação, é a distribuição de uma amostra-mãe, de concentração e incerteza desconhecidas, para vários laboratórios, e se obtém pela convergência dos resultados, os seus mais prováveis valores, obtidos numa ou em várias rodadas de comparação. Com isso se estabelece o critério de classificação dos resultados. Por isso é denominado de "rastreabilidade implícita".

#### 11.4.1. Programa de Comparação Interlaboratorial da U.S.EPA

A Environmental Protection Agency dos Estados Unidos distribui, 3 vezes por ano, amostras ambientais simuladas contendo conhecida concentração e respectiva incerteza, de um ou mais radionuclídeos, para os laboratórios participantes. Estas amostras contém, por exemplo,  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  e  $^{40}\text{K}$ , diluídos em leite em pó, ou  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{133}\text{Ba}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  e  $^{137}\text{Cs}$  em água,  $^{90}\text{Sr}$  e  $^{137}\text{Cs}$  em filtros de ar, etc, envolvendo várias determinações na análise de cada amostra.

Cada laboratório participante envia ao U.S.EPA, três resultados de cada amostra, para avaliação estatística e de desempenho analítico. Um relatório confidencial é preparado e enviado a cada participante. Isto permite verificar o seu desempenho em cada tipo de análise, identificar e corrigir possíveis falhas de procedimento ou de instrumentação.

#### 11.4.2. Programa Nacional de Intercomparação (PNI)

É uma versão brasileira do programa da U.S.EPA, coordenado pelo IRD, adaptado às necessidades do país. Além da realização das três rodadas anuais, o IRD, fornece soluções e fontes padrões, peritos para discutir os procedimentos locais de análise e realiza visitas

aos laboratórios participantes do programa. Nestas visitas, são discutidos:

- a) um relatório confidencial, resumindo os resultados de todas as análises realizadas nas rodadas em que o referido laboratório participou;
- b) o relatório geral, com todas as rodadas e participantes;
- c) as dificuldades enfrentadas nos diversos estudos e análises, além do encaminhamento de possíveis soluções.

Neste programa de comparação, os laboratórios do IRD, participam também, além do da U.S.EPA, para avaliar possíveis dificuldades ou problemas com as amostras.

#### 11.5 - Avaliação estatística de uma comparação interlaboratorial

##### 11.5.1. Avaliação pelo Desvio Normalizado

Para avaliar o desempenho analítico dos laboratórios em cada tipo de análise a U.S.EPA e o PNI usam o "Desvio Normalizado" (D), como parâmetro, dado por:

$$D = \frac{(X - U)}{\frac{s_u}{\sqrt{N}}}$$

onde,

U = valor de referência, para a grandeza analisada na amostra

X = valor médio, obtido pelo laboratório participante, em N repetições da análise solicitada na amostra

$s_u$  = desvio padrão do valor de referência

N = número de repetições realizadas pelo laboratório participante (N=3)

Os valores de  $(U \pm s_u)$  são conhecidos sómente pela U.S.EPA e pelo PNI.

Os resultados são então, classificados como:

Tabela 11.1 - Valores de desvios normalizados associados às classificações

| DESEMPENHO | VALOR DE "D" DO LAB. PARTICIPANTE |
|------------|-----------------------------------|
| BOM        | $-2 \leq D \leq +2$               |
| ACEITÁVEL  | $-3 < D < -2$ ou $+2 < D < +3$    |
| RUIM       | $-3 > D > +3$                     |

Quanto mais se aproximar de zero o valor de "D", melhor o desempenho alcançado pelo laboratório, na análise. Para  $|D| > 3$ , o sistema de análise está fora de controle e precisa ser verificado.

Na realidade, a avaliação das comparações usando o desvio normalizado como critério de classificação, é parte de uma metodologia mais ampla, denominada "Range Analysis", descrita em (11.5.3).

Nos relatórios, os resultados globais aparecem em termos de frequência relativa (%) em função do desvio D, e a avaliação, em forma de "pizza". Assim, por exemplo, os resultados do PNI, envolvendo 16 laboratórios participantes, são ilustrados nas figuras 11.3, 11.4 e 11.5.

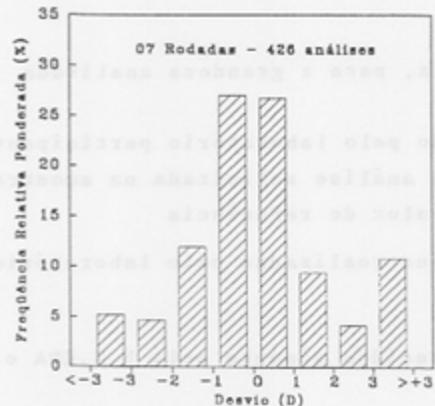


Fig.11.3 - Freqüência relativa ponderada dos desvios, D, alcançados pelos laboratórios participantes após 07 rodadas.

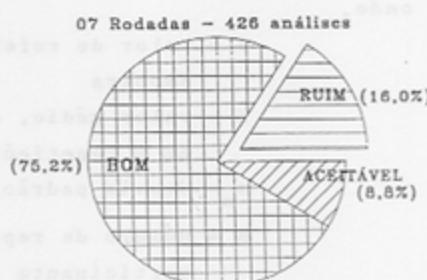


Fig.11.4 - Avaliação global do desempenho analítico alcançado pelos laboratórios participantes após 07 rodadas de intercomparação.

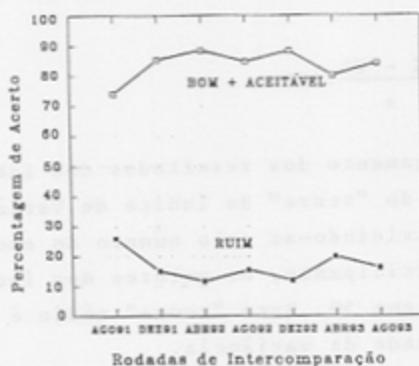


Fig. 11.5 - Percentagem de acerto (desempenho BOM + ACEITÁVEL) alcançada pelos laboratórios participantes em sete rodadas do PNI.

#### 11.5.2. Avaliação pelo Índice de Variância

Algumas comparações interlaboratoriais utilizam, para avaliação, o Índice de Variância (IV), definido por:

$$IV = \frac{V}{CV} \cdot 100$$

onde,

$V$  = variação percentual do valor da medida de cada laboratório em relação ao valor de referência ( $U$ ), obtida por:

$$V = \frac{(X - U)}{U} \cdot 100$$

$CV$  = coeficiente de variação, escolhido para julgamento, dado por:  $CV = s/U$

$X$  = resultado de cada laboratório (ou valor médio)

$s$  = desvio padrão dos valores medidos por todos os laboratórios, em relação ao valor de referência  $U$ .

Substituindo os valores de  $V$  e  $CV$  na expressão inicial, tem-se:

$$IV = \frac{(X - U)}{S} \cdot 100$$

O critério de julgamento dos resultados dos laboratórios é baseado no valor médio do "score" do índice de Variância. Este "Score" médio é obtido, dividindo-se pelo número de amostras avaliadas pelo laboratório participante, os valores dos índices de variância iguais ou maiores que 50. Este "score" médio é também denominado de "score" modificado da variância.

Assim, a avaliação de desempenho é obtida segundo o valor deste parâmetro, ou seja:

Tabela 11.2

| <u>DESEMPENH</u> O              | <u>SCORE MODIFICADO</u> |
|---------------------------------|-------------------------|
| EXCELENTE                       | <25                     |
| BOM                             | 25 - 50                 |
| APRESENTANDO ALGUMA DIFICULDADE | 50 - 100                |
| APRESENTANDO GRANDE DIFICULDADE | >100                    |

#### 11.5.3. Avaliação pelo "Range"

Um método de avaliação estatística de comparações interlaboratoriais e de controle de qualidade de um laboratório é o "Range Analysis" (RNG ANLY).

Este método utiliza o "range", definido como:

$$R = | \text{Valor máximo} - \text{Valor mínimo} |$$

obtido em  $N$  análises de uma mesma amostra, enviada por um laboratório de referência ou órgão coordenador, que conhece o valor de referência ( $U$ ) e o desvio padrão ( $s_u$ ).

O procedimento de avaliação contém vários itens a serem calculados que, por motivos didáticos, serão exemplificados com a avaliação do Laboratório "C", que apresentou os resultados, em pCi/l:

3060

3060

3240

numa intercomparação promovida pelo laboratório EMSL-LV, para análise de triclo em urina. Os resultados de referência eram:

$$U = 3273 \text{ pCi/l}$$

$$s_u = 357 \text{ pCi/l}$$

Assim, tem-se:

a) Range =  $R = |3060 - 3240| = 180 \text{ pCi/l}$

b) Range médio =  $\bar{R} = d_2 \cdot s_u = (1,693) \cdot (357) = 604,4 \text{ pCi/l}$

O valor de  $d_2$  é obtido da Tabela 11.3, para  $N = 3$ .

c) Limite de Controle =  $CL = D_4 \cdot \bar{R} = (2,575) \cdot (180) = 1556 \text{ pCi/l}$

O valor de  $D_4$  é obtido da Tabela 11.3, para  $N = 3$ . O limite de controle pode ser expresso também por  $CL = \bar{R} + 3 s_R$ , onde  $s_R$  é o desvio padrão do range obtido como:

d) Desvio Padrão do Range =  $s_R = \frac{1}{3} (D_4 \cdot \bar{R} - \bar{R}) = \frac{1}{3} (CL - \bar{R}) = \frac{1}{3} (1556 - 604,4) = 317,2 \text{ pCi/l.}$

e) Range Normalizado =  $WR = w + x$

1)  $R > \bar{R}$  então:  $w = 1$  e  $x = (R - \bar{R})/s_R$

2)  $R < \bar{R}$  então:  $w = 0$  e  $x = R/\bar{R}$

Como no exemplo,  $R < \bar{R}$ , ou seja,  $(180 < 604,4)$ , tem-se,

$$w + x = w = \frac{180}{604,4} = 0,30$$

f) Desvio da Média =  $D = \bar{X} - U = 3120 - 3275 = -153 \text{ pCi/l}$   
onde  $\bar{X} = \sum X_i / N$ ;

g) Desvio Padrão da Média =  $s_M = s_u / \sqrt{N} = 357 / \sqrt{3} = 206,1 \text{ pCi/l}$ ;

h) Desvio da Média Normalizado =  $ND = D / s_M = (-153) / (206,1) = -0,7$

i) Limite de Controle =  $CL = (U \pm 3 s_M) = (3275 \pm 3.206,1) \text{ pCi/l}$ ;

j) Limite de Advertência =  $WL = (U \pm 2 s_M) = (3275 \pm 2.206,1) \text{ pCi/l}$ ;

Após a avaliação do laboratório, é feita a avaliação global da intercomparação, utilizando:

k) Incerteza Experimental de todos os laboratórios =

$$s_T = \sqrt{\frac{\sum (X_i)^2 - (\sum X_i)^2 / n}{n - 1}} = 149 \text{ pCi/l}$$

l) Grande Média =  $GA = (\sum X_i) / n = 3290 \text{ pCi/l}$ , onde  
n = número de resultados, que inclui todas as  
repetições de cada laboratório e todos os  
laboratórios participantes. (no caso, n=15)

m) Desvio Normalizado da Grande Média =  $ND' = D' / s_M = (\bar{X} - GA) / s_M = -170 / 206,1 = -0,8$

Quanto menores forem os valores de  $(\bar{R} + s_R)$ , do Desvio Normalizado  
da Grande Média  $ND'$ , melhor o desempenho do laboratório.

Tabela 11.3

| Number of Observations in Sample, $n$ | FACTORS FOR COMPUTING CONTROL LIMITS* |        |                         |                            |       |                         |                            |        |                         |                            |          |                         |
|---------------------------------------|---------------------------------------|--------|-------------------------|----------------------------|-------|-------------------------|----------------------------|--------|-------------------------|----------------------------|----------|-------------------------|
|                                       | R CHART                               |        |                         | R CHART                    |       |                         | R CHART                    |        |                         | R CHART (INDEX)            |          |                         |
|                                       | Factors for Control Limits            |        | Factor for Control Line | Factors for Control Limits |       | Factor for Control Line | Factors for Control Limits |        | Factor for Control Line | Factors for Control Limits |          | Factor for Control Line |
| $n$                                   | $A_3$                                 | $A_2$  | $d_3$                   | $D_3$                      | $D_2$ | $d_2$                   | $D_1$                      | $D_0$  | $d_1$                   | $R_{u3}$                   | $R_{u2}$ | $R_{u1}$                |
| 2                                     | 2.115                                 | 1.69   | 1.128                   | 0                          | 3.267 | 6                       | 2.748                      | 0.993  | 0.748                   | 3                          | 1.207    |                         |
| 3                                     | 1.312                                 | 1.043  | 0.979                   | 0                          | 2.297 | 4                       | 2.181                      | 0.7256 | 0.5726                  | 9                          | 2.242    |                         |
| 4                                     | 1.290                                 | 0.929  | 2.039                   | 0                          | 2.232 | 6                       | 1.162                      | 0.7939 | 0                       | 2.246                      |          |                         |
| 5                                     | 1.261                                 | 0.877  | 2.216                   | 0                          | 2.115 | 0                       | 1.022                      | 0.8105 | 0                       | 2.049                      |          |                         |
| 6                                     | 1.225                                 | 0.843  | 2.334                   | 0                          | 2.098 | 6                       | 0.817                      | 0.8484 | 0.650                   | 1.879                      |          |                         |
| 7                                     | 1.214                                 | 0.819  | 2.394                   | 0.874                      | 1.954 | 0.960                   | 0.932                      | 0.9192 | 0.818                   | 1.842                      |          |                         |
| 8                                     | 1.194                                 | 0.813  | 2.447                   | 0.836                      | 1.894 | 0.963                   | 0.213                      | 1.715  | 0.5917                  | 0.185                      | 1.815    |                         |
| 9                                     | 1.165                                 | 0.811  | 2.470                   | 0.818                      | 1.816 | 0.959                   | 0.243                      | 1.656  | 0.9139                  | 0.239                      | 1.701    |                         |
| 10                                    | 1.149                                 | 0.809  | 2.074                   | 0.223                      | 1.777 | 0.972                   | 0.301                      | 1.614  | 0.9227                  | 0.214                      | 1.704    |                         |
| 11                                    | 1.125                                 | 0.805  | 1.173                   | 0.256                      | 1.734 | 0.974                   | 0.316                      | 1.616  | 0.9309                  | 0.219                      | 1.679    |                         |
| 12                                    | 1.114                                 | 0.804  | 1.216                   | 0.254                      | 1.704 | 0.977                   | 0.363                      | 1.589  | 0.9319                  | 0.214                      | 1.646    |                         |
| 13                                    | 1.102                                 | 0.804  | 1.249                   | 0.336                      | 1.692 | 0.989                   | 0.392                      | 1.561  | 0.9410                  | 0.182                      | 1.618    |                         |
| 14                                    | 1.082                                 | 0.803  | 1.267                   | 0.307                      | 1.671 | 0.981                   | 0.424                      | 1.541  | 0.9433                  | 0.105                      | 1.591    |                         |
| 15                                    | 1.073                                 | 0.803  | 1.223                   | 0.143                      | 1.632 | 0.982                   | 0.434                      | 1.530  | 0.9370                  | 0.418                      | 1.532    |                         |
| 16                                    | 1.070                                 | 0.812  | 1.312                   | 0.364                      | 1.626 | 0.984                   | 0.434                      | 1.514  | 0.9223                  | 0.418                      | 1.532    |                         |
| 17                                    | 1.078                                 | 0.823  | 1.584                   | 0.379                      | 1.571 | 0.984                   | 0.409                      | 1.499  | 0.9131                  | 0.456                      | 1.524    |                         |
| 18                                    | 1.087                                 | 0.844  | 1.520                   | 0.348                      | 1.548 | 0.984                   | 0.416                      | 1.484  | 0.9176                  | 0.482                      | 1.514    |                         |
| 19                                    | 1.094                                 | 0.847  | 1.488                   | 0.464                      | 1.536 | 0.984                   | 0.360                      | 1.473  | 0.9199                  | 0.412                      | 1.503    |                         |
| 20                                    | 1.071                                 | 0.850  | 1.725                   | 0.418                      | 1.574 | 0.987                   | 0.513                      | 1.461  | 0.8619                  | 0.510                      | 1.470    |                         |
| 21                                    | 1.055                                 | 0.853  | 1.719                   | 0.423                      | 1.515 | 0.988                   | 0.523                      | 1.451  | 0.8628                  | 0.522                      | 1.477    |                         |
| 22                                    | 1.049                                 | 0.853  | 1.717                   | 0.413                      | 1.512 | 0.984                   | 0.542                      | 1.442  | 0.8647                  | 0.513                      | 1.464    |                         |
| 23                                    | 1.040                                 | 0.852  | 2.013                   | 0.443                      | 1.513 | 0.949                   | 0.549                      | 1.412  | 0.8659                  | 0.515                      | 1.413    |                         |
| 24                                    | 0.962                                 | 0.857  | 1.995                   | 0.452                      | 1.513 | 0.949                   | 0.504                      | 1.472  | 0.8518                  | 0.519                      | 1.445    |                         |
| 25                                    | 0.960                                 | -0.853 | 2.331                   | 0.429                      | 1.510 | 0.970                   | 0.564                      | 1.414  | 0.8296                  | 0.365                      | 1.423    |                         |

\* Table 10.3 is based (with permission) on A32M Manual on Quality Control of Materials, Copyright 1954 by the American Society for Testing and Materials, 577-11C Philadelphia, Pa. Columns  $R_{u3}$ ,  $R_{u2}$ , and  $R_{u1}$  were calculated from this manual; the other columns are reproduced directly.

Este procedimento permite construir Cartas de Controle, conforme é mostrado na Figura 11.6 ou Carta de Range, mostrada na Figura 11.7.

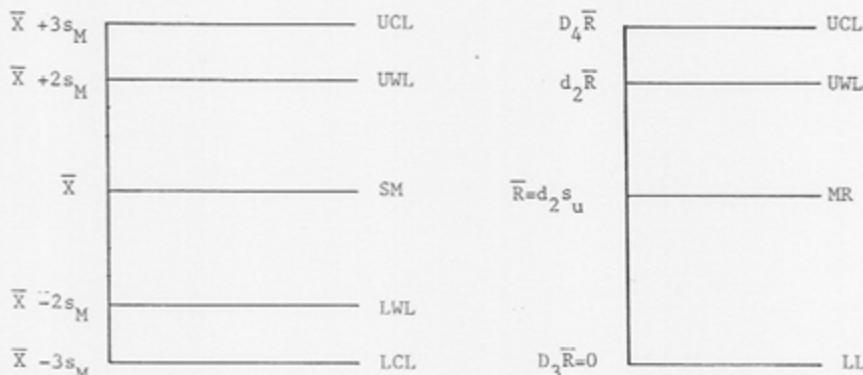


Fig.11.6 - Carta de Controle

Fig.11.7 - Carta de Range

Nas Figuras 11.6 e 11.7, as siglas significam:

UCL = upper control limit = limite de controle superior  
LCL = lower control limit = limite de controle inferior  
WUL = warning upper limit = limite de advertência superior  
WLL = warning lower limit = limite de advertência inferior  
SM = média =  $\bar{X}$   
 $s_M$  = desvio padrão da média  
 $\bar{R}$  = range médio  
MR = mean range = range médio  
LL = lower limit = limite inferior para o range  
 $s_u$  = desvio padrão do valor de referência U.

Nas cartas de controle das figuras 11.6 e 11.7 o eixo das ordenadas expressa, por exemplo, concentração de um radionuclídeo, contagem de uma amostra padrão, valores de medição de um dosímetro. No eixo horizontal, pode constar, por exemplo, o período de mediadas, tipos de radionuclídeos, etc.



Figura 11.6 - Controle de concentração de urânio em amostra padrão

#### 11.5.4. Avaliação pelo *z-score*

Um método de avaliação de desempenho de laboratórios em comparações interlaboratoriais muito utilizado é o que usa como critério de classificação o *z-score*.

O critério estatístico *z-score* é definido pela expressão:

$$z_{score} = \frac{\bar{X}_i - U}{\sigma}$$

onde,

$\bar{X}_i$  = valor médio dos resultados obtidos pelo laboratório (i) participante;

$U$  = valor de referência estabelecido pelo órgão coordenador da comparação que, em alguns casos, pode ser também obtido como o valor de consenso dos valores obtidos por todos os laboratórios participantes, expresso pela média aritmética ou pela mediana;

$\sigma$  = desvio padrão dos resultados obtidos pelos laboratórios participantes.

Na maioria das comparações, o valor de  $\sigma$  é estabelecido, por conveniência e para cada radionuclídeo em estudo, como sendo um percentual do valor de referência  $U$ , ou seja,  $\sigma = pU$ .

Assim, por exemplo, para  $^{238}U$  em amostras de solo,  $\sigma = 0,25U$ . O percentual  $p$  é estabelecido conforme a dificuldade de se determinar o mensurando nas análises ou medições.

Os critérios de avaliação dos resultados são assim classificados:

$|z_{score}| \leq 2$  = Aceitável

$2 < |z_{score}| < 3$  = Questionável

$$|z_{\text{score}}| \geq 3$$

= Não aceitável

Na figura 11.8 tem-se uma ilustração da probabilidade de acerto de um resultado de análise em relação ao valor de referência  $U=\mu$

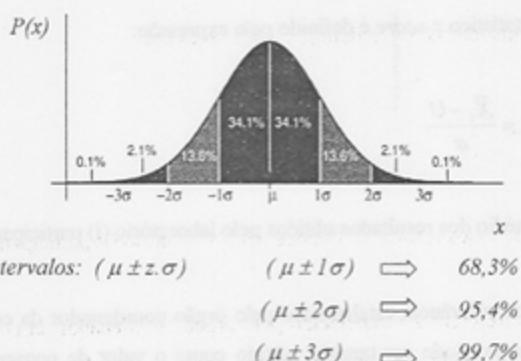


Figura 11.8- Representação da probabilidade de acerto de um resultado em relação ao valor de referência  $U=\mu$  para diferentes valores de  $z_{\text{score}}$ .

Para ilustrar este critério de avaliação, tem-se a aplicação aos dados da Tabela 11.4.

Tabela 11.4 – Valores classificados por z-score, dos resultados de comparação para amostra de Arsênico em água.

| ARSENICO           |       |      |
|--------------------|-------|------|
| Valor certificado: | 0,9   | mg/L |
| Incerteza:         | 0,045 | mg/L |

| Código      | Média  | Incerteza | Z-score | Desempenho    |
|-------------|--------|-----------|---------|---------------|
| Laboratório | (mg/L) | (mg/L)    |         |               |
| 101         | 0,917  | 0,05      | 0,38    | Aceitável     |
| 103         | 0,61   | 0,005     | -6,44   | Não aceitável |
| 105         | 0,977  | 0,02      | 1,71    | Aceitável     |
| 106         | 0,896  | 0,065     | -0,09   | Aceitável     |
| 107         | 0,91   | 0,01      | 0,22    | Aceitável     |
| 109         | 0,69   | 0,03      | -4,67   | Não aceitável |
| 110         | 0,871  | 0,023     | -0,64   | Aceitável     |
| 114         | 0,88   | 0,01      | -0,44   | Aceitável     |
| 121         | 0,88   | 0,08      | -0,44   | Aceitável     |
| 126         | 0,947  | 0,01      | 1,04    | Aceitável     |
| 127         | 1,11   | 0,05      | 4,67    | Não aceitável |
| 128         | 1,04   | 0,12      | 3,11    | Não aceitável |
| 129         | 0,783  | 0,26      | -2,60   | Questionável  |

Para fins de visualização, os resultados podem ser expressos num gráfico como o da Figura 11.9.

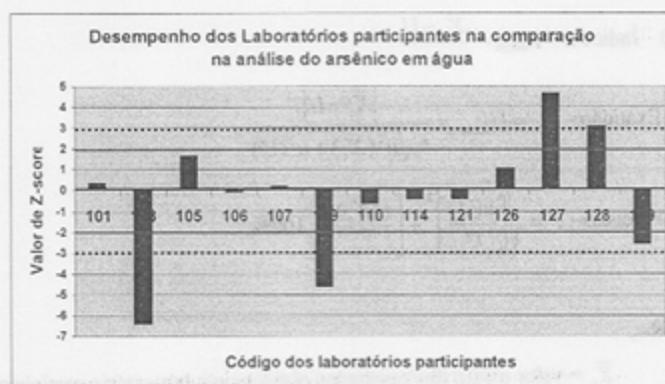


Figura 11.9. Representação gráfica dos resultados da comparação interlaboratorial para o Arsênico em água, utilizando como critério de classificação de desempenho o z-score.

#### 11.5.5. Teste ou Ensaio de Proficiência

O teste de proficiência é um dos métodos mais poderosos e completos para avaliação dos dados de uma comparação interlaboratorial. É bastante utilizado por organismos de credenciamento de laboratórios. Por ser constituído por vários critérios estatísticos de classificação é preciso que um determinado resultado tenha qualidade suficiente para passar por todos eles. Por esta razão, ele é recomendado pela norma ABNT ISO/IEC Guia 43-1 de 1999. Segundo esta norma, "a participação em programas de ensaios de proficiência fornece aos laboratórios um meio objetivo de avaliar e demonstrar a confiabilidade dos dados que estejam produzindo".

Por esta razão, ele é recomendado pela norma ABNT ISO/IEC Guia - 43-1, 1999.

Os critérios estatísticos são definidos por:

1) Diferença percentual= Desvio Relativo = (bias) =  $\frac{\bar{X}_i - U}{U} \cdot 100\%$

2) Índice z =  $Z_{score} = \frac{\bar{X}_i - U}{\sigma}$

3) Exatidão=  $E_s = U_{score} = \frac{|\bar{X}_i - U|}{k \cdot \sqrt{u^2(\bar{X}_i) + u^2(U)}}$

4) Precisão=  $P = \sqrt{\left[ \frac{u(U)}{U} \right]^2 + \left[ \frac{u(\bar{X}_i)}{\bar{X}_i} \right]^2} \cdot 100\%$

Onde,

$\bar{X}_i$  = valor médio dos resultados obtidos pelo laboratório participante;

$U$  = valor de referência estabelecido ou designado pelo órgão coordenador da comparação; este valor pode ser também obtido pelo valor médio ou pela mediana dos valores médios obtidos pelos laboratórios participantes no caso de não existir um valor de referência;

$\sigma$  = desvio padrão obtido dos valores  $\bar{X}_i$  dos laboratórios participantes ou um valor estabelecido pelo órgão coordenador da comparação, em geral, como sendo um percentual  $p$  do valor de referência, ou seja,  $\sigma = p \cdot U$ . O valor de  $p$  depende de cada radionuclídeo, do valor de sua concentração, tipo de matriz da amostra e até do tempo disponível para a realização das análises;

$u(\bar{X}_i)$  = incerteza do valor  $\bar{X}_i$  do laboratório, expressa pelo desvio padrão;

$u(U)$  = incerteza do valor de referência, expressa pelo correspondente desvio padrão;

$k$  = fator de abrangência para a incerteza expandida; conforme o nível de confiança exigido, ele tem um valor de, como por exemplo,  $k=1$  para 68,3%,  $k=2$  para 95,4% e  $k=3$  para 99,7% .

*Critérios de aceitação*

1) *Diferença percentual ou Desvio Relativo (Bias)*

Este critério é, às vezes, utilizado sob a simples forma de Desvio =  $(\bar{X}_i - U)$  ou então sob a forma da razão entre os valores  $R = \frac{\bar{X}_i}{U}$  em procedimentos de controle de qualidade e até em Normas como a NN.3.05 da CNEN, 1996, "Requisitos de Radioproteção e Segurança para Serviços de Medicina Nuclear". Nesta norma, a diferença máxima aceitável para medições de atividade de radionuclídeos em radiofármacos é de 10%.

Assim,

$$0,9 \leq R \leq 1,1 \quad \text{Aceitável}$$

$$R < 0,9 \text{ ou } R > 1,1 \quad \text{Não aceitável}$$

Para comparações com amostras de radionuclídeos em matriz de solo, sedimento ou vegetação, com atividade em nível ambiental e pouco tempo para medições, a diferença percentual considerada como *Aceitável* pode chegar a 20 e até 50%, dependendo do objetivo da comparação.

2) *Índice z ou  $z_{score}$*

Definido como: 
$$z_{score} = \frac{\bar{X}_i - U}{\sigma}$$

Tem como critérios de aceitação:

$$|z_{score}| \leq 2 \quad \text{Aceitável ou Satisfatório}$$

$$2 < |z_{score}| < 3 \quad \text{Questionável}$$

$$|z_{score}| \geq 3 \quad \text{Não aceitável ou Insatisfatório}$$

### 3) Exatidão ou $U_{score}$

Definido como:

$$E_n = U_{score} = \frac{|\bar{X}_i - U|}{k \sqrt{u^2(\bar{X}_i) + u^2(U)}}$$

Tem como critério de aceitação:

$$|U_{score}| < 1 \quad \text{Aceitável}$$

$$|U_{score}| \geq 1 \quad \text{Não aceitável}$$

### 5) Precisão $P$

Definida como:

$$P = \sqrt{\left[ \frac{u(\bar{X}_i)}{\bar{X}_i} \right]^2 + \left[ \frac{u(U)}{U} \right]^2} \cdot 100\%$$

Critério de aceitação:

$$P < P_{crítico} \quad \text{Aceitável}$$

$$P > P_{crítico} \quad \text{Não aceitável}$$

O valor da precisão  $P_{crítico}$  é estabelecido pelo organismo coordenador da comparação de acordo com os objetivos buscados. Conforme o tipo de matriz da amostra (solo, sedimento, vegetação, etc), tipo de radionuclídeo ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ , etc), nível de atividade da amostra, tempo de realização da análise, tipo de procedimento químico e físico utilizado (radioquímica, espectrometria gama, absorção atômica, etc) seu valor pode ser estabelecido, por exemplo, em  $\leq 20\%$  para  $^{137}\text{Cs}$  em solo,  $\leq 25\%$  para  $^{210}\text{Pb}$  em sedimento. É importante salientar que o

valor da precisão crítica, não tem relação direta com a precisão ou exatidão do equipamento de medição. O seu valor é estabelecido de para se saber, por exemplo, se os laboratórios participantes estão aptos para determinar um radionuclídeo especificado numa amostra com determinada matriz e com um certo nível de atividade.

#### *Julgamento final*

O julgamento final do teste ou ensaio de proficiência pode englobar todos os critérios estatísticos descritos, ou então, dar ênfase em somente dois ou três dos critérios.

Assim, por exemplo, o resultado do laboratório precisa ser considerado “*Aceitável*” para os critérios de Exatidão e Precisão para ser considerado “*Aceitável*” no ensaio de proficiência.

- a) Se o resultado obtido for “*Não Aceitável*” para um dos citados critérios, mas se o *Desvio Relativo* for menor que o valor estabelecido para corte, então o resultado final será considerado “*Questionável*”.
- b) Caso contrário, “*Não aceitável*”.
- c) Obviamente, se o resultado for considerado “*Não aceitável*” para a exatidão e precisão, então o resultado final será sempre “*Não aceitável*”.

Este julgamento dos resultados dos laboratórios participantes numa determinada comparação deve ser sempre feita, sob a forma de uma planilha Excel, para facilitar a sua visualização e permitir a classificação dos mesmos.

| Valor de Referência U | 269                         | Incerteza de U | 7       | (Bq/kg)                    | Avaliação dos resultados das análises de $^{210}\text{Pb}$ em solo contaminado |         |         |               |            |               |               |       |
|-----------------------|-----------------------------|----------------|---------|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|---------|---------|---------------|------------|---------------|---------------|-------|
|                       |                             |                |         | IAEA-Código da amostra: 01 |                                                                                |         |         |               |            |               |               |       |
| Código Lab.           | Resultados dos Laboratórios |                |         |                            | Criterios de aceitação                                                         |         |         |               | Resultado  |               |               |       |
|                       | Valores                     | Incerteza      | (Bq/kg) | (Bq/kg)                    | Bias(%)                                                                        | Z-score | U-score | Lab/IAEA      | Desempenho | P (%)         | Desempenho    | Final |
| 1                     | 195,00                      | 55,00          | 28,2    | -32,5                      | -3,25                                                                          | 0,66    | 0,67    | Aceitável     | 28,3       | Não aceitável | Não Aceitável |       |
| 2                     | 293,13                      | 3,17           | 1,1     | 1,4                        | 0,14                                                                           | 0,21    | 1,01    | Aceitável     | 2,7        | Aceitável     | Aceitável     |       |
| 7                     | 229,04                      | 7,82           | 3,4     | -20,7                      | -2,07                                                                          | 2,21    | 0,79    | Não aceitável | 4,2        | Aceitável     | Questionável  |       |
| 8                     | 212,00                      | 22,40          | 10,6    | -29,6                      | -2,66                                                                          | 1,27    | 0,73    | Não aceitável | 10,8       | Aceitável     | Não Aceitável |       |
| 9                     | 261,50                      | 14,20          | 5,4     | -9,5                       | -0,95                                                                          | 0,67    | 0,90    | Aceitável     | 5,9        | Aceitável     | Aceitável     |       |
| 11                    | 170,64                      | 5,25           | 3,1     | -41,0                      | -4,10                                                                          | 5,24    | 0,59    | Não aceitável | 3,6        | Aceitável     | Não Aceitável |       |
| 12                    | 271,00                      | 10,84          | 4,0     | -6,2                       | -0,62                                                                          | 0,54    | 0,94    | Aceitável     | 4,7        | Aceitável     | Aceitável     |       |
| 13                    | 650,10                      | 37,80          | 5,8     | 124,9                      | 12,49                                                                          | 3,64    | 2,25    | Não aceitável | 6,3        | Aceitável     | Não Aceitável |       |
| 15                    | 232,88                      | 6,47           | 2,8     | -19,4                      | -1,94                                                                          | 2,28    | 0,81    | Não aceitável | 3,7        | Aceitável     | Questionável  |       |
| 17                    | 290,00                      | 16,00          | 5,5     | 0,3                        | 0,03                                                                           | 0,02    | 1,00    | Aceitável     | 6,0        | Aceitável     | Aceitável     |       |
| 18                    | 316,50                      | 17,30          | 5,5     | 9,5                        | 0,95                                                                           | 0,57    | 1,10    | Aceitável     | 6,0        | Aceitável     | Aceitável     |       |

| critérios de julgamento      |               |                                      |               |
|------------------------------|---------------|--------------------------------------|---------------|
| Exatidão: U-score<= 1        |               | Aceptável; U-score > 1 Não aceitável |               |
| Precisão: P <= 20            |               | Aceptável; P > 20 Não aceitável      |               |
| Desvio relativo : Bias < 25% |               | Aceptável; Bias >=25% Não aceitável  |               |
| Julgamento final             |               |                                      |               |
| Exatidão=U-score             | Precisão= P   | Desvio Rel=Bias(%)                   | Resultado     |
| Aceitável                    | Aceitável     |                                      | Aceptável     |
| Não Aceitável                | Não aceitável |                                      | Não aceitável |
| Aceitável                    | Não aceitável |                                      |               |
| Não aceitável                | Aceptável     | Aceptável                            | Questionável  |

de la parte de la Federación, a la que se le ha demandado la devolución de los fondos que se le han destinado para la ejecución de las obras de infraestructura en el sector de la salud.

O LABORATÓRIO EML-LV promoveu em setembro de 1994 uma intercomparação

EXERCICIO 11.2 - RANGE ANALYSIS

• ०८५४८५०२

d) A **AVALIAÇÃO** final de desempenho dos laboratórios, nessa inter-

c) O score médio do índice de variância de cada laboratório também somente os valores maiores ou iguais a 50 de IV;

b) o score do índice de variância para cada laboratório, considerando sempre os valores maiores ou iguais a 50 da tri.

a) O índice de variância de cada laboratório para cada amostra;

## Determinants:

December 1984

| AMOSTRA | L  | M  | N  | O  | P  | Q   | R  | S  | T  | U  | VALOR DE<br>REFERENCIA<br>mg/l |
|---------|----|----|----|----|----|-----|----|----|----|----|--------------------------------|
| A       | 16 | 20 | 18 | 20 | 26 | <10 | 18 | 16 | 19 | 12 | 20                             |
| B       | 35 | 41 | 89 | 43 | 44 | 38  | 47 | 40 | 47 | 36 | 45                             |
| C       | 23 | 23 | 36 | 26 | 23 | 13  | 19 | 19 | 21 | 17 | 20                             |
| D       | 13 | 7  | 35 | 20 | 8  | 20  | 6  | 7  | 6  | 6  | 5                              |

九·一八 878981

em 1976, no Canhada, foi feita uma intercomparação, para a determinação da concentração de urânio em urina, e foram distribuídas amostras de concentrações conhecidas pelo protocolinador. As concentrações das amostras A, B, C, e D eram, respectivamente, 20, 45, 20 e 5  $\mu$ g/l de urânio. Participaram da comparação, 10 laboratórios: L, M, N, O, P, Q, R, S, T, U. Os resultados estão expressos na Tabela 11.4.

#### EXERCÍCIO 11.1 - ÍNDICE DE VARIÂNCIA

O relatório recebido pelo laboratório participante, consta da Tabela 11.5. Interpretar os resultados e estabelecer o ranking de melhor desempenho dos laboratórios participantes.

EMSL-LV TRITIUM IN URINE CROSS-CHECK PROGRAM --- SEPTEMBER 1974

09/20/74 SAMPLE - A 3H

KNOWN VALUE = 3273 PCI/L  
EXPECTED LABORATORY PRECISION (1S, 1 DETERMINATION) = 357 PCI/L

| LAB | RESULT           | EXPERIMENTAL SIGMA | MEAN ANLY (R + SR) | AVERAGE | NORMALIZED DEVIATION (GRAND AVG) | (KNOWN) |
|-----|------------------|--------------------|--------------------|---------|----------------------------------|---------|
| AN  | NO DATA PROVIDED |                    |                    |         |                                  |         |
| CP  | 3269             |                    |                    |         |                                  |         |
| CP  | 3522             |                    |                    |         |                                  |         |
| CP  | 3632             | 186.1              | .60                | 3474    | .9                               | 1.0     |
| CM  | 3261             |                    |                    |         |                                  |         |
| CM  | 3373             |                    |                    |         |                                  |         |
| CM  | 3362             | 61.7               | .19                | 3332    | .2                               | .3      |
| CO  | NO DATA PROVIDED |                    |                    |         |                                  |         |
| D   | 3060             |                    |                    |         |                                  |         |
| D   | 3060             |                    |                    |         |                                  |         |
| D   | 3240             | 103.9              | .30                | 3120    | -.8                              | -.7     |
| J   | 3255             |                    |                    |         |                                  |         |
| J   | 3247             |                    |                    |         |                                  |         |
| J   | 3294             | 25.1               | .08                | 3265    | -.1                              | -.0     |
| P   | NO DATA PROVIDED |                    |                    |         |                                  |         |
| Z   | 3240             |                    |                    |         |                                  |         |
| Z   | 3340             |                    |                    |         |                                  |         |
| Z   | 3190             | 76.4               | .25                | 3257    | -.2                              | -.1     |

EXPERIMENTAL SIGMA (ALL LABS) = 149 GRAND AVERAGE = 3290

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1). Statistical Theory with Engineering Applications  
A.Hald  
John Wiley & Sons – 1952
- 2). Data Analysis for Scientists and Engineers  
Stuart L.Meyer  
John Wiley & Sons – 1975]
- 3). Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences  
Philip R.Bevington  
McGraw- Hill- 1969
- 4). Interpretation of Technical Data  
J.W.Richards  
Van Nostrand Reinhold Co. – 1970.
- 5). Estatística  
Murray R.Spiegel  
Ed.McGraw-Hill do Brasil – 1961
- 6). Measurement and Detection of Radiation  
Nicholas Tsoulfanidis  
Hemisphere Publishing Corp. – 1983.
- 7). Statistical Aspects in Radioactivity Measurements  
H.Hötzl  
GSF- Bericht S-620 – 1979.
- 8). Reporting of Environmental Radiation Measurements Data  
R.Collé, H.H.Abec, L.K.Cohen, A.N.Narvis, I.M.Fisenne, M.Jackson, R.H.Johson,  
D.Olson and J.Peel.  
NBS – 1980.
- 9). ABNT ISO/IEC GUIA 43-1: 1999.  
Ensaios de proficiência por comparações interlaboratoriais. Parte 1.
- 10). Report on the IAEA-CU-2006-01 proficiency test on the determination of radionuclides and trace elements in soil and compost  
IAEA/AL/160 – Seibersdorf, April 2006.