

ANÁLISE DAS INCERTEZAS NA DETERMINAÇÃO DA DOSE ABSORVIDA NA ÁGUA POR DOSIMETRIA QUÍMICA FRICKE

Fábia Vasconcelos* and Eder Aguirre†
Fundação do Câncer. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Brasil.

Resumo: Este trabalho tem como objetivo calcular as incertezas e o nível de confiança que envolve o processo para a obtenção da dose absorvida na água com o método dosimétrico Fricke, desenvolvido no Laboratório de Ciências Radiológicas (LCR). Medidas de absorvância de amostras irradiadas e não irradiadas serão usadas para calcular os coeficientes de sensibilidade respectivos, junto com as expressões para o cálculo da dose Fricke e da dose absorvida na água. Essas expressões também serão consideradas para o cálculo dos coeficientes de sensibilidade das outras grandezas de entrada. Será utilizada a incerteza combinada e a incerteza expandida associada, com um nível de confiança de 95,45%, para quantificar as incertezas nas medições.

Palavras chave: Dosimetria Fricke. Incertezas nas Medições. Dosimetria Absoluta

Abstract: This work studies the calculations of uncertainties and the level of confidence that involves the process for obtaining the dose absorbed in water using the method of Fricke dosimetry, developed at Laboratório de Ciências Radiológicas (LCR). Measurements of absorbance of samples Fricke, irradiated and non-irradiated is going to use in order to calculate the respective sensitivity coefficients, along with the expressions of the calculation of Fricke dose and the absorbed dose in water. Those expressions are used for calculating the others sensitivity coefficients from the input variable. It is going to use the combined uncertainty and the expanded uncertainty, with a level of confidence of 95.45%, in order to report the uncertainties of the measurement.

Keywords: Fricke Dosimetry. Uncertainty in Measurement. Absolute Dosimetry.

I. INTRODUÇÃO

A. Dosimetria Fricke

A dosimetria Fricke é um método químico de determinação primária da dose absorvida na água (D_w), consiste de uma solução contendo íons ferrosos (Fe^{+2}) – a solução Fricke é preparada a partir de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado 0,001 molar (M), de ácido sulfúrico 0,4 M e cloreto de sódio 0,001 M. A água e todos os reagentes empregados possuem alta pureza. O cloreto de sódio é adicionado visando a redução dos efeitos causados por possíveis impurezas presentes, bem como, a pré-irradiação da solução com cerca de 10 Gy.

O dosímetro Fricke é considerado um dosímetro primário e pode ser utilizada na dosimetria de ampla faixa de energias e feixes, apresentando boa resposta em relação à reprodutibilidade, linearidade e acurácia com precisão de 0,1%, durante a irradiação da solução ocorre a oxidação dos íons ferrosos em férricos (Fe^{+3}), através dos produtos da radiólise da água, que é diretamente proporcional a dose depositada na solução. Para a utilização da dosimetria Fricke como padrão secundário ou

tros métodos dosimétricos devem ser utilizados para a calibração da solução.

A dose depositada no meio pode ser medida através da medida da absorvância da solução e, como todo processo de medida de uma grandeza física, incertezas são associadas aos resultados obtidos.

Os íons Fe^{+2} são muito instáveis e para diminuir o processo de oxidação espontânea dos íons o laboratório de manipulação da solução deve ser o mais livre de poeiras e contaminantes possível e a temperatura do local deve se manter controlada.

A dose absorvida na solução Fricke (D_F) é dada pela seguinte equação

$$D_F = \frac{\Delta OD}{G(Fe^{+3}) \times \rho \times \epsilon \times l} \quad (1)$$

Onde ΔOD é a diferença de densidade óptica (absorbância determinada por espectrofotometria) entre a solução irradiada e a solução não irradiada, $G(Fe^{+3})$ é o rendimento químico da conversão de Fe^{+2} em Fe^{+3} , ρ é a massa específica da solução Fricke, ϵ é o coeficiente de extinção molar para o Fe^{+3} no comprimento de onda empregado e l é o caminho óptico dentro da cubeta na qual as absorvâncias das soluções: irradiada e não irradiada são lidas.

A solução Fricke é acondicionada em pequenos sacos com quantidade volumétrica definida, um acessório de

* fabiavasco@hotmail.com

† ederuni01@gmail.com

exposição apropriado ajuda na homogeneização do volume e na localização. Em cada dosimetria dois sacos de solução são preparados e devem ser mantidos juntos durante todo o processo, um dos volumes não é irradiado e servi de controle para o volume irradiado.

A solução é pipetada para dentro de uma cubeta específica para a realização da leitura de absorvância que é realizada num espectrofotômetro com comprimento de onda (λ) igual a 224 nm e 304 nm. O aparelho emite feixes de luz monocromáticos e possui um arranjo de resfriamento para manter a temperatura interna com 25°C.

Caso as temperaturas de irradiação (T_i) e de leitura da absorvância (T_r) forem diferentes de 25 °C, os valores de absorvância devem ser corrigidos segundo a seguinte equação:

$$\Delta OD = (A_i - A_b) \times [1 + 0,0012(25 - T_i)] \times [1 + 0,0012(25 - T_r)] \quad (2)$$

Onde A_i e A_b são, respectivamente, as absorvâncias da solução irradiada e da solução não irradiada (branco ou controle). A temperatura de irradiação (T_i) das amostras disponibilizadas foi de 20°C. O último fator é 1 já que T_r foi de 25 °C.

Para obter a dose absorvida na água (D_w) a partir do valor de D_F (eq.3), é necessário conhecer o fator que converte a dose absorvida na solução Fricke para a grandeza de interesse ($f_{W,F}$), bem como fatores que corrijam outros efeitos experimentais indesejados (por exemplo, o fator que corrige o efeito devido às paredes do frasco de irradiação - k_{wall}). A influencia desses fatores deve ser determinada numericamente, pelo método de Monte Carlo [2].

$$D_W = D_F \times f_{W,F} \times k_{Wall} \quad (3)$$

Os valores a serem empregados nos cálculos foram retirados de publicações e de trabalhos realizados pelo setor de Dosimetria Química do LCR, são dados na primeira tabela, juntamente com a incerteza de cada valor ($k=1$) [3]:

Tabela I. Valores das grandezas e dos fatores a serem empregados

	Valor	Incerteza relativa (%)
T_i (°C)	20	0
G(F^{+3})	1,45E-06	±0,8
ρ (kg/cm ³)	1,02E-03	±0,5
ϵ_{304nm} (cm ² /mol)	2,17E+06	±0,35
ϵ_{224nm} (cm ² /mol)	4,57E+06	±0,35
l (cm)	1	±0,05
$f_{w,F}$	1,003	±0,2
k_{wall}	0,989	±0,2

B. Incertezas nas medições

A determinação de qualquer quantidade física tem uma incerteza associada, mesmo quando não é intrinsecamente estocástico. A interação da radiação com a matéria é um processo estocástico de modo que qualquer quantidade utilizada para descrevê-lo tem um comportamento estocástico intrínseco.

Seja $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$, onde y é o mensurando e os x_i é o conjunto de grandezas de entrada. De acordo com o *Bureau International de Pesos e Medidas* (BIPM) [1], a incerteza de algumas grandezas de entrada pode ser determinada durante a medição e os outros carregam uma incerteza associada previamente determinada. As primeiras incertezas podem ser determinada, por exemplo, por meio de observações repetidas ou por julgamentos baseados na experiência. A última pode ser extraída a partir de certificados de calibração e dados de referência. Além disso, as incertezas podem ser classificadas de acordo com o método de avaliação. Avaliação do Tipo A da incerteza pode ser realizada depois de ter recolhido n observações independentes

$$\bar{x}_i = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n x_{i,k} \quad (4)$$

Esta média aritmética é utilizada como a estimativa de entrada para a função Y . Esta quantidade varia devido à variação aleatória das grandezas de influência durante as medições ou devido à sua aleatoriedade intrínseca. Tal variação pode ser quantificada através da variância das observações.

$$s^2(x_i) = \frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (x_{i,k} - \bar{x}_i)^2 \quad (5)$$

Finalmente, a incerteza associada com a variável de entrada, que é o valor médio de x_i , pode ser estimado como:

$$s^2(\bar{x}_i) = \frac{s^2(x_i)}{n}. \quad (6)$$

s^2 é uma medida da incerteza de \bar{x}_i e quantifica quão bem \bar{x}_i estima o valor esperado real de x_i , que é na maioria das vezes inacessível para nós. Assim, $s^2(\bar{x}_i)$ e $s(\bar{x}_i)$ é a variância do tipo A e a incerteza padrão do Tipo A da grandeza de entrada x_i , respectivamente.

Quando as variáveis de entrada são independentes ou não correlacionados, a variância total de US $s^2(y)$ é dada por

$$s^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 s^2(\bar{x}_i). \quad (7)$$

O termo entre parênteses na equação 7 é conhecido como o fator de sensibilidade, que é uma medida de quão

sensível é a quantidade Y relativa à variável x_i . As variâncias $s^2(\bar{x}_i)$ pode ser estimado de acordo com os métodos de avaliação tipo A ou B, dependendo do problema em questão.

Finalmente, a incerteza combinada será multiplicada por um fator, chamado de fator de abrangência, determinada a partir dos graus de liberdade efetivo:

$$\nu_{eff} = \frac{u_c^A(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^A(y)}{\nu_i}} \quad (8)$$

Com esse valor de ν_{eff} , usamos a tabela da função t-student para obter o fator de abrangência com um nível de confiança de 95,45 %.

II. MÉTODO E AVALIAÇÕES

A. Materiais

- Espectrofotômetro Varian Cary 50 Bio e cubeta de quartzo.
- Solução Fricke não irradiada.
- Solução Fricke irradiada.
- Dispositivo para sugar a solução.
- Pipetas Paster.

B. Métodos

Para as leituras de absorvâncias foram utilizados frascos com a solução Fricke irradiada e não irradiada, cujas absorvâncias foram medidas no espectrofotômetro do LCR nos comprimentos de onda (λ) 304 e 224 nm. As leituras das absorvâncias devem ser realizadas da seguinte forma:

1. No aplicativo “Simple Reads” do espectrofotômetro Varian Cary 50 Bio, colocar no “Setup” o comprimento de onda de 304 nm e clicar em “Zero”.
2. Rinsar a cubeta com a solução não irradiada e, em seguida, preenchê-la com a solução não irradiada.
3. Colocar a cubeta no “holder” do espectrofotômetro e aguardar 5 min para a estabilização térmica da solução.
4. Fazer três leituras consecutivas da absorvância e anotar o valor médio na Tabela II referente à 1^a alíquota.

5. Retirar a cubeta do holder, alterar o comprimento de onda em “Setup” para 224 nm, recolocar a cubeta no holder e fazer três leituras consecutivas.

6. Rinsar novamente a cubeta e preenchê-la com a 2^o alíquota. Colocar a cubeta no “holder”, aguardar 5 min antes de fazer as leituras para os comprimentos de onda de 224 e 304 nm, da mesma forma que foi feito para a 1^a alíquota.

7. Repetir o procedimento acima para fazer a leitura das absorvâncias de duas alíquotas da solução irradiada, anotando também os valores na Tabela II.

C. Avaliação das incertezas no cálculo da dose Fricke

As expressões para calcular as incertezas da equação 2, onde os A_i e A_b tem uma incerteza tipo A associada, assim:

$$\sigma_{\Delta(OD)} = (1 + 0,0012(25 - T_i)) \sqrt{\sigma_{A_i}^2 + \sigma_{A_b}^2} \quad (9)$$

Os coeficientes de sensibilidade para a equação 1 são obtidos mediante as derivadas parciais seguintes:

$$\frac{\partial D_f}{\partial \Delta(OD)} = \frac{D_f}{\Delta(OD)}; \quad \frac{\partial D_f}{\partial G} = \frac{-D_f}{G};$$

$$\frac{\partial D_f}{\partial \rho} = \frac{-D_f}{\rho}; \quad \frac{\partial D_f}{\partial \varepsilon} = \frac{-D_f}{\varepsilon};$$

$$\frac{\partial D_f}{\partial l} = \frac{-D_f}{l}$$

Assim, da equação 7, a incerteza combinada da equação 1 será:

$$\frac{\sigma_{D_f}}{D_f} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{\Delta(OD)}}{\Delta(OD)}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_G}{G}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_\rho}{\rho}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_\varepsilon}{\varepsilon}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_l}{l}\right)^2} \quad (10)$$

De modo semelhante, a incerteza da dose absorvida na água (eq. 3) é:

$$\frac{\sigma_{D_w}}{D_w} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{(D_f)}}{D_f}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{f_{w,F}}}{f_{w,F}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{k_{wall}}}{k_{wall}}\right)^2} \quad (11)$$

III. RESULTADOS

Os resultados das medidas das absorvâncias são mostradas na tabela II, assim, para cada um dos quatro casos, foram realizadas 6 medidas, ou seja, os graus de liberdade são 5, para cada medida

Tabela II. Medidas de Absorbância

λ	Sol. Não Irradiada (A_b)		Sol. Irradiada (A_i)	
	304 nm	224 nm	304 nm	224 nm
Primera alíquota	0,0694	0,1370	0,1808	0,3663
	0,0694	0,1371	0,1808	0,3662
	0,0694	0,1370	0,1808	0,3663
Segunda alíquota	0,0699	0,1380	0,1806	0,3695
	0,0700	0,1380	0,1806	0,3695
	0,0699	0,1380	0,1806	0,3694
Média	0,0697	0,1375	0,1807	0,3679
σ_m	0,1201E-03	0,2167E-03	4,4721E-05	0,7159E-03

Os valores das incertezas e a sua classificação estão resumidos na tabela III. Com as expressões deduzidas para

Tabela III. Valores das incertezas das quantidades utilizadas no cálculo da dose absorvida

Grandeza / Incerteza	Tipo A	Tipo B
Absorvância para λ_{304nm} (A_{i304})	4,4721E-05	-
Absorvância para λ_{224nm} (A_{i224})	7,1582E-04	-
Absorvância para λ_{304nm} (A_{b304})	1,2018E-04	-
Absorvância para λ_{224nm} (A_{b224})	2,1667E-04	-
Rendimento químico ($G(Fe^{+3})$)	-	$\pm 0,80\%$
Massa específica da solução Fricke (ρ)	-	$\pm 0,50\%$
Coefficiente de extinção molar para λ_{304nm}	-	$\pm 0,35\%$
Coefficiente de extinção molar para λ_{224nm}	-	$\pm 0,35\%$
Caminho óptico dentro da cubeta (l)	-	$\pm 0,05\%$
Fator da dose absorvida ($f_{w,E}$)	-	$\pm 0,20\%$
Fator devido as paredes (k_{wall})	-	$\pm 0,20\%$

o cálculo da incerteza combinada (tabela IV), para calcular o fator de abrangência calculamos primeiro o grau de liberdade efetivo da equação 8. Para cada um dos comprimentos de onda, valores grandes de ν_{eff} foram encontrados, assim, na tabela t-student, a abrangência é igual a 2, para um nível de confiança de 95,45

Tabela IV. Valores da dose absorvida na água com suas incertezas combinadas respectivas

	D_W (Gray)	Incerteza padrão combinada
λ_{304nm}	3,44E+01	0,3622
λ_{224nm}	3,40E+01	0,3727

IV. CONCLUSÕES

Para a dose absorvida na água a incerteza encontrada foi muito pequena (condição de padrão primário). Para validar os resultados obtidos e a confiabilidade dos resultados encontrados esses deveriam ser comparados com valores obtidos em outro laboratório, que utilize a mesma técnica. A tabela V mostra a dose absorvida em água para cada comprimento de onda junto com a sua incerteza expandida, apresentando assim, uma incerteza ao redor de 2% para cada (k=2). Na literatura outros trabalhos de cálculo de dose usando o método de dosimetria fricke são encontrados, por exemplo, o trabalho realizado por Austerlitz et al. [4] que reporta uma incerteza aproximada de 3,4% (k=1).

Tabela V. Valores da dose absorvida na água com suas incertezas expandidas respectivas

	D_W (Gray)	Incerteza expandida
λ_{304nm}	3,44E+01	0,72
λ_{224nm}	3,40E+01	0,75

V. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao professor Mariano por sua atenção quando nos apresentou a dosimetria Fricke e por ter nos fornecido os dados para a confecção deste artigo. Agradecemos também ao professor Guilherme por nos ter apresentado os métodos de cálculo das incertezas e revisado conosco o cálculo do nível de confiança.

[1] *Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement*, Tech. Rep. (BIPM, 2008)

[2] *MC Penelope factors for NRC source and a LCR vessel*. M. David

[3] *Roteiro do laboratorio de dosimetria Fricke*. M. David

[4] Austerlitz C, Mota HC, Sempau J, Benhabib SM, Campos D, et al. (2008) *Determination of absorbed dose in water at the reference point $D(r(0),\theta(0))$ for an $(192)Ir$ HDR brachytherapy source using a Fricke system*. *Medical Physics* 35:5360-5365.