

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

ANÁLISE DE ESPECTROS

Harry Gomes

Tese apresentada ao Curso de Ciências e  
Técnicas Nucleares da UFMG para obtenção do grau de  
Mestre em Ciências.

Belo Horizonte - 1973

## AGRADECIMENTOS

Agradecer, nominalmente, a todos os que colaboraram na execução deste trabalho é uma tarefa impossível. Espero que a amizade com que tenho sido premiado por todos não sofra com algumas omissões não tencionais.

Em primeiro lugar quero agradecer à Universidade Federal de Minas Gerais, à Comissão Nacional de Energia Nuclear e à Companhia Brasileira de Tecnologia Nuclear. Este trabalho se iniciou num período de convênio das duas primeiras e termina com o Instituto de Pesquisas Radioativas pertencendo à última. Foram elementos-chaves nessa colaboração o Exmo. Sr. Diretor do IPR Dr. Milton Vieira Campos, a quem quero especialmente demonstrar meu reconhecimento, o Prof. Omar Campos Ferreira - Chefe da Divisão de Projetos, Dr. Virgílio Mattos de Andrade e Silva - Chefe da Divisão de Apoio, Dr. Geraldo Aurélio Cordeiro Tupynarbá - Chefe do Laboratório de Análises e Dra. Moema Gonçalves de Alvarenga - Chefe do Laboratório de Análises Químicas.

Em segundo lugar quero agradecer ao meu orientador e dileto amigo Prof. Arysio Nunes dos Santos, batalhador insano e, talvez a inteligência mais brilhante - de que tenho conhecimento.

Ao jovem engenheiro químico Benani Waisberg minha maior gratidão pela execução das primeiras versões do programa para o computador IBM-1130, pelas lições de FORTRAN, pela adaptação ao 360, enfim pela participação efetiva em todas as etapas da programação.

Expresso meu reconhecimento também ao pessoal da extinta Seção de Radioquímica pela solicitude no atendimento dos pedidos de preparo de amostras, irradiações e contagens e pela sua execução cuidadosa: Jésus Carneiro Magalhães, Neder Mansur, Sebastião Eustáquio de Jesus, Sônia Maria Sepúlveda de Albuquerque e Maria Olívია Cintra Mata, assim como à bolsista Maria José Gomes. Ao Sr. Eugênio Demas Filho e a Edson Della Torres Ferreira pela confecção de algumas figuras.

A cooperação da Biblioteca do IPR foi realmente inestimável no pedido de bibliografia, de conselho na parte de montagem do trabalho e de normas diversas. Meu muitíssimo obrigado às bibliotecárias Lenira Lúcia dos Santos e Maria Lúcia Donnard.

Quero também expressar meus agradecimentos - pelo volume imenso de trabalho de datilografia (grande variedade de tipos de letra) à Srta. Vera do Pilar Costa que executou a maior parte do trabalho e à Sr<sup>a</sup>. Maria Angélica Lopes Bartholo que o corrigiu e completou.

A Sr<sup>a</sup>. Maria Auxiliadora Birchal Borges, apresento meus sinceros agradecimentos pelo trabalho inestimável de perfuração de dados, das últimas versões do

---

programa e correção de número imenso de cartões.

Finalmente, agradeço à Prof.<sup>a</sup> Jane Maria Netto de Magalhães Alves, pela cessão de resultados de medidas de decaimento radioativo de padrões de urânio e de tório e de amostras daqueles materiais, parte de sua tese recentemente concluída.

Ao Papai e à Mamãe (memória), que me deram condições de iniciar,

A você, Ivete, pelo estímulo e compreensão no restante, que não foi pouco, e

A nossos filhos.

## SINOPSE

Apresentam-se, com algum detalhe, os problemas que surgem na análise de espectros de analisadores multicanais e seu tratamento, especialmente no caso de raios- $\gamma$  com cristais de NaI. Paralelamente são estudados, porém com menor ênfase, alguns assuntos relacionados com detectores de Ge(Li).

Para tornar a apresentação consistente inclui-se um capítulo de Estatística e um de Detecção e Medida da Radioatividade.

A maior parte dos pontos que têm influência na análise de um espectro e vários métodos de análise são discutidos com detalhe. Em particular, estuda-se o método clássico dos mínimos quadrados, sua variante de vida a PARR e LUCAS e correção de zero e de ganho (também pelo método dos mínimos quadrados).

Descreve-se o programa de computador HARGO III, escrito em FORTRAN IV, que pode analisar uma mistura de até 10 componentes, efetuar a correção de zero e de ganho e, opcionalmente, usar método clássico ou o de PARR e LUCAS.

Mostra-se que nenhuma das duas opções é absolutamente correta pois, enquanto na primeira os pesos são muito grandes, na segunda são muito pequenos. Elas são, entretanto, suficientemente boas para a maior parte dos casos.

Mostra-se, também, que o método se aplica a de espectros de multi-contadores.

Defende-se, "en passant", um ponto de vista novo, contra o uso indiscriminado, porém consagrado, de informações conhecidas "a priori" com o fim de melhorar os resultados.

## SYNOPSIS

Problems arising in the analysis of spectra produced by multichannel analyzers and their treatment are presented in some detail, specially in the case of  $\gamma$ -rays and NaI detectors. In parallel, although less emphatically, some subjects on Ge(Li) detectors are studied.

In order to give better consistency to the presentation a chapter on Statistics and another on Detection and Measurement of Radioactivity are presented.

Most points which may have some influence on the analysis of a spectrum and several methods of analysis are discussed in detail. In particular, classical least square method, its variant due to Parr and Lucas and corrections for zero shift and gain change (also using the least square method) are studied.

Program HARGO III, written in FORTRAN IV, capable of analyzing a mixture of up to 10 components, zero and gain correcting and optionally, using classic or Parr and Lucas method is described.

It is shown that none of the options is strictly correct, because while in the first the weights are too big, in the second one they are too small. They are, however, good enough in most cases.

It is also shown that the method applies to multiscale spectra.

"En passant", a new point of view is defended against the indiscriminate, although very common, use of "a priori" known information in order to improve the results.

## SUMÁRIO

	Página
CAPÍTULO I - <u>INTRODUÇÃO</u> .....	15
CAPÍTULO II- <u>FUNDAMENTOS DE ESTATÍSTICA</u> .....	20
1. <u>INTRODUÇÃO</u> .....	21
2. <u>DISTRIBUIÇÕES EMPÍRICAS. AMOSTRAGEM</u> .....	23
2.1 <u>Distribuição de frequência</u> .....	24
2.2 <u>Medidas da posição central e da variabilidade</u> .....	26
3. <u>DISTRIBUIÇÕES TEÓRICAS</u> .....	30
3.1 <u>Introdução</u> .....	30
3.2 <u>Distribuição normal ou de Gauss</u> .....	35
3.3 <u>Distribuição binomial, ou de Bernoulli</u> ....	36
3.4 <u>Distribuição de Poisson</u> .....	41
4. <u>DISTRIBUIÇÕES AMOSTRAIS</u> .....	45
4.1 <u>Introdução</u> .....	45
4.2 <u>Distribuição de <math>\chi^2</math></u> .....	48
4.3 <u>Distribuição de Student</u> .....	52

5. ESTIMACÃO .....	55
5.1 <u>Estimadores</u> .....	55
5.2 <u>Método da máxima verossimilhança</u> .....	63
5.3 <u>Método dos mínimos quadrados</u> .....	67
5.3.1 Modelo linear .....	68
5.3.2 Modelos não lineares .....	75
5.3.3 Distribuição de $s^2$ e de $\hat{\theta}_j$ .....	80
5.3.4 Aplicações .....	80
5.3.5 Comentários finais .....	85
5.4 <u>Estimacão por intervalo</u> .....	87
6. TESTES DE HIPÓTESE .....	90
CAPÍTULO III - <u>DETECCÃO E MEDIDA DA RADIOATIVIDADE</u> .....	95
1. INTRODUÇÃO .....	96
2. DETECCÃO .....	102
2.1 <u>Detectores de NaI(Tl)</u> .....	105
2.2 <u>Detectores de Ge (Li)</u> .....	114
3. MEDIDAS .....	116
3.1 <u>Problemas de Eletrônica - seu tratamento</u> .....	118
3.1.1 Ruídos .....	118
3.1.2 Formação do pulso .....	120
3.2 <u>Equipamentos eletrônicos</u> .....	121
3.2.1 Amplificador .....	123
3.2.2 Analisador multicanal .....	127
3.2.3 Fontes de alimentação .....	131
3.2.4 Outros .....	132

CAPÍTULO IV - <u>ANÁLISE DE UM ESPECTRO</u> .....	133
1. FORMULAÇÃO DO PROBLEMA .....	135
2. LIMITE DE DETECCÃO. LIMITE DE DETERMINAÇÃO.	140
3. ANÁLISE DE ESPECTRO DE MULTI-CONTADOR .....	143
4. MÉTODOS DE ANÁLISE DE ESPECTROS DE ALTURAS DE PULSOS .....	149
4.1 <u>Cuidados gerais na obtenção de dados</u> ....	152
4.1.1 Radiação ambiental e cósmica .....	154
4.1.2 Problemas com amostras e dos padrões	156
4.1.3 Detector, fotomultiplicadora e pre-amplificador .....	159
4.1.3.1 Estabilização de ganho e de zero .....	160
4.1.3.2 Efeito Compton .....	164
4.1.4 Calibração .....	167
4.1.5 Erros grosseiros .....	168
4.2 <u>Medidas de áreas de picos</u> .....	169
4.3 <u>Alisamento de dados</u> .....	175
4.4 <u>Desdobramento</u> .....	177
4.5 <u>Método dos mínimos quadrados</u> .....	185
4.5.1 Método clássico .....	186
4.5.1.1 Espectros padrões .....	189
4.5.1.2 Matriz covariância .....	191
4.5.1.3 Restrições nos coeficientes .	
Número de componentes .....	194
4.5.1.4 Correções de zero e de ganho.	196

	Página
4.5.2 Método de Deming .....	212
4.5.3 Outros métodos .....	222
4.5.4 Estudo dos resíduos .....	223
4.6 <u>Interferências</u> .....	224
CAPÍTULO V - <u>O PROGRAMA HARGO III</u> .....	227
1. INTRODUÇÃO .....	228
2. GRAVAÇÃO DE PADRÕES .....	233
2.1 <u>Leitura de dados</u> .....	233
2.2 <u>Cálculos</u> .....	234
3. ANÁLISE DOS DADOS .....	237
3.1 <u>Leitura de dados</u> .....	237
3.2 <u>Primeiros cálculos e inicialização</u> .....	238
3.3 <u>Leitura dos padrões e cálculos com eles</u> ..	239
3.4 <u>Cálculo dos coeficientes</u> .....	239
3.5 <u>Cálculos finais</u> .....	241
CAPÍTULO VI - <u>PARTE EXPERIMENTAL</u> .....	242
1. PREPARO E IRRADIAÇÕES .....	244
1.1 <u>Padrões</u> .....	244
1.2 <u>Amostra</u> .....	245
1.3 <u>Irradiações</u> .....	245
2. CONTAGENS .....	247
2.1 <u>Equipamento</u> .....	247
2.2 <u>Técnica</u> .....	250
2.3 <u>Computação</u> .....	251
2.4 <u>Resultados</u> .....	251

	Página
CAPÍTULO VII - <u>DISCUSSÕES E CONCLUSÕES</u> .....	258
1. INTRODUÇÃO .....	259
2. O PROGRAMA HARGO III .....	261
2.1 <u>Cadeia ou ramificação radioativa</u> .....	262
2.2 <u>Valores negativos no alisamento</u> .....	263
2.3 <u>Matrizes singulares ou quase singulares..</u>	264
3. CORREÇÕES DE ZERO E DE GANHO .....	265
4. OPÇÃO PARR versus OPÇÃO CLÁSSICA .....	267
5. APLICABILIDADE AS CURVAS DE DECAIMENTO .....	268
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	269
APÊNDICE .....	271
BIBLIOGRAFIA .....	300

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A irradiação de uma substância com formação de radionuclídeos, a especificidade da radiação emitida, a obtenção de um espectro num analisador multicanal, a comparação com um padrão irradiado e contado nas mesmas condições são ensinamentos dados a todos os gineasianos que visitam instalações de entidades especializadas.

Ao químico não especializado em técnicas nucleares o entender já não é tão fácil. Custa-lhe acreditar que o zircônio possa ser tão diferente do háfnio, que o sódio seja tão diferente do lítio, que as terras raras sejam tão diferentes entre si.

Ao especialista em técnicas nucleares num país em desenvolvimento, falto de mestres, atrasado em técnicas de computação, custa crer que se possam determinar dez ou vinte elementos num amontoado disforme de picos e "Comptons" que nem mais são uns nem outros, mas colinas bem arredondadas pelo intemperismo das baixas resoluções.

A irradiação de uma substância com formação de radionuclídeos, a especificidade da radiação emitida, a obtenção de um espectro num analisador multicanal, a comparação com um padrão irradiado e contado nas mesmas condições são ensinamentos dados a todos os gineasianos que visitam instalações de entidades especializadas.

Ao químico não especializado em técnicas nucleares o entender já não é tão fácil. Custa-lhe acreditar que o zircônio possa ser tão diferente do háfnio, que o sódio seja tão diferente do lítio, que as terras raras sejam tão diferentes entre si.

Ao especialista em técnicas nucleares num país em desenvolvimento, falto de mestres, atrasado em técnicas de computação, custa crer que se possam determinar dez ou vinte elementos num amontoado disforme de picos e "Comptons" que nem mais são uns nem outros, mas colinas bem arredondadas pelo intemperismo das baixas resoluções.

A história dos raios- $\gamma$  desde uma fonte até o registro num analisador multicanal é um interminável de atenuamentos, de desgastamentos, de estiolamentos, de aplainamentos. Saem de um com uma definição em energia melhor que 1 em  $10^6$  e aparece sua representação no outro com quase 10% de incerteza. Como se isso não bastasse, a flutuação nas contagens traz, também, grandes incertezas no número daqueles que atingem o detector; e há outros raios- $\gamma$  do mesmo elemento; outros de elementos quimicamente distintos, há as reflexões e aparece a radiação- $\beta$  e o chamado "Bremsstrahlung".

Não há dúvida de que analisar uma mistura contendo vários elementos que tenham sido ativados é uma tarefa das menos animadoras.

É verdade que há a possibilidade de se fazerem as separações químicas (e elas não se tornarão desnecessárias tão cedo) mas uma das grandes vantagens do método de análise por ativação é dispensar, em muitos casos, o tratamento químico. Se as separações forem feitas muito frequentemente, então o método dificilmente se comparará a outros, sem embargo de sua alta sensibilidade para alguns elementos.

Visa este trabalho apresentar, com algum detalhe, os problemas que surgem na análise de espectros de analisadores multicanais e seu tratamento, especialmente no caso de raios- $\gamma$  com cristais de NaI. Paralelamente, diante do interesse crescente dos detectores de Ge(Li) são ventilados, superficialmente, alguns dos assuntos relacionados com estes detectores.

Para tornar a exposição razoavelmente consistente teve o autor que incluir capítulos de assuntos correlatos.

Tremendamente desagradável foi ter que intercalar um grande capítulo de Estatística, mas não houve outro meio. Ou Estatística estaria próxima, dentro do trabalho ou se cairia nos problemas maiores das citações de grande número de autores, de nomenclatura, de concisão e de método de apresentação. Optou-se pelo mínimo necessário à fixação de conceitos e ao acompanhamento das deduções. Por outro lado, nada se teria feito no assunto sem aquela ciência auxiliar. É absolutamente necessário que se retire todo o pequeno resto de informação que ainda sobra num espectro.

A interação da radiação com a matéria e métodos de detecção e de medida teriam de ser dos assuntos obrigatórios pela oportunidade que dão de mostrar as razões e o invencível da perda de informação ocorrida em todo o processo de detecção e de medida.

O equipamento eletrônico, presente em todas as fases, exigiu uma descrição, se bem que sumária, de seu papel nos processos diversos.

Após a apresentação dos métodos de solução descreve-se, sucintamente, um programa de computação para análise de espectros de 100 canais efetivos podendo ter até 10 componentes.

São, então, apresentados os resultados de alguns cálculos segundo os métodos descritos.

Além das discussões o autor apresenta alguns tópicos originais, se bem que esparsos. Entre eles citam-se observações sobre o método da máxima verossimilhança, sobre o alisamento das variâncias e consideração quantitativa desse efeito nos espectros dos padrões discutido sobre a matriz peso no método dos mínimos quadra-

dos, correção de zero e de ganho pelo estudo dos desvios, pequenas correções a outros autores, programa de computação e os estudos dos resultados.

O autor, além disso, defendeu um ponto de vista inteiramente novo contra o uso indiscriminado, porém já consagrado, de informações conhecidas "a priori" com o fim de melhorar os resultados.

Outra novidade é a utilização de um mesmo método de análise, tanto para espectros de altura de pulso como para os obtidos em multi-contadores.

Sentiu o autor, como pensa que têm sentido aqueles que redigem textos técnicos em português, língua talvez um pouco avessa a termos técnicos, dificuldade de expressão em diversos casos. Em alguns, vencido pelo uso frequente, achou pouco conveniente reprimir a utilização da gíria profissional, como é o caso de "os gamas", o "analisador multicanal". Noutros preferiu o original estrangeiro, como "Bremstrahlung" ou tentou novas traduções em lugar das que julgou de mau gosto (multi-contador, em vez de multi-escalímetro).

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS DE ESTATÍSTICA

## 1. INTRODUÇÃO

Neste Capítulo, muito mais especialmente do que em qualquer assunto novo, nem mesmo se pretende adotar algum ponto de vista especial. Nem por isso se quer considerar este menos importante do que os outros. É que são tantas as dificuldades, as dúvidas, são tantos os erros cometidos, não obstante os insistentes avisos dos mestres da Estatística (69,83) que não há outro caminho se não tentar o apoio próximo daqueles mestres.

Também não se pretendeu tomar qualquer partido dentro das dificuldades conceituais desta Ciência. Se o fundamento do método utilizado for o de Bayes e se o resultado for correto, aceitar-se-á o apelido de radioquímico (por Estaticista) dado por NICHOLSON<sup>88</sup> que se

chama Estaticista; se o fundamento for frequencista ainda se preferirá o apelido simpático radioquímico.

Visa, por outro lado, repassar uma série de conceitos e de deduções já clássicos e contidos, quase todos, na maior parte dos autores (12,22,51,58,69,76,80,83,84,97,115) estabelecendo uma base conceitual comum para o estudo e comparação dos diversos autores que trabalharam com a análise de espectro além de um formulário ordenado (se bem que restrito para utilização imediata nos capítulos seguintes).

Vários pontos de importância capital da Estatística, como cumulantes, funções características e análise sequencial não foram ao menos tocados. Primeiramente porque não caberiam neste trabalho e depois porque não serão utilizados nele.

Nenhum espaço se pôde reservar a revisão do Cálculo das Probabilidades, tão pouco se necessitou dele no decorrer de todo o trabalho.

A disposição dos tópicos é aproximadamente a de LOURENÇO FILHO<sup>76</sup> mas os exemplos são os obtidos em problemas de contagens de radioatividade.

## 2. DISTRIBUIÇÕES EMPÍRICAS. AMOSTRAGEM.

A um conjunto de objetos sob consideração chama-se população. A Estatística tem por objeto o estudo das populações através de medidas ou de contagens de suas propriedades. Assim, o conjunto dos núcleos de uma substância radioativa que deram e que darão origem a contagens num contador constitui uma população. A propriedade de interesse pode ser, por exemplo, número de contagens por segundo, o que se mostra variável, não só pelo desaparecimento gradual da substância, como pelo fato de a desintegração radioativa ser um fenômeno particular de cada núcleo. Pode-se dizer, em outras palavras, que um núcleo não tem a obrigação de se desintegrar porque seu vizinho se desintegrou ou deixou de fazê-lo.

Em geral, não se conhece toda a população, mas, através de medidas das propriedades de algumas amostras dessa população, consegue-se descrevê-la aproximadamente, seja através de gráficos como de quadros de valores numéricos. Esses dados experimentais permitem frequentemente que se façam previsões a respeito de outras medidas, não obstante certa variabilidade característica

dos valores obtidos (Fig. II.1).

A descrição através de quadros, de gráficos, através de parâmetros, deve ser capaz de mostrar tanto suas tendências de posição central como de variabilidade.

A extração de amostras para o estudo da população deve seguir critérios especiais. Se cada elemento for extraído com igual probabilidade a amostragem se dirá aleatória.

## 2.1 Distribuição de frequência

A providência inicial no estudo de uma propriedade é o grupamento dos resultados em classes que cubram intervalos disjuntos do domínio da variável, de preferência de amplitude constante. Este é o caso, por exemplo, de se classificarem as alturas de pulsos de um amplificador segundo um certo número de intervalos. O número de pulsos com altura dentro de um intervalo  $i$  considerado chama-se frequência absoluta das alturas de pulsos da classe  $i$ .

A representação gráfica dos dados grupados em classes costuma ser feita em forma de histograma, ou do polígono de frequências e são comuns os tipos de aparelhos (registradores gráficos) que apresentam os dados sob essas duas formas. No primeiro, marcam-se no eixo das abcissas numa escala arbitrária os limites das classes e, correspondentemente a cada um dos intervalos, retân

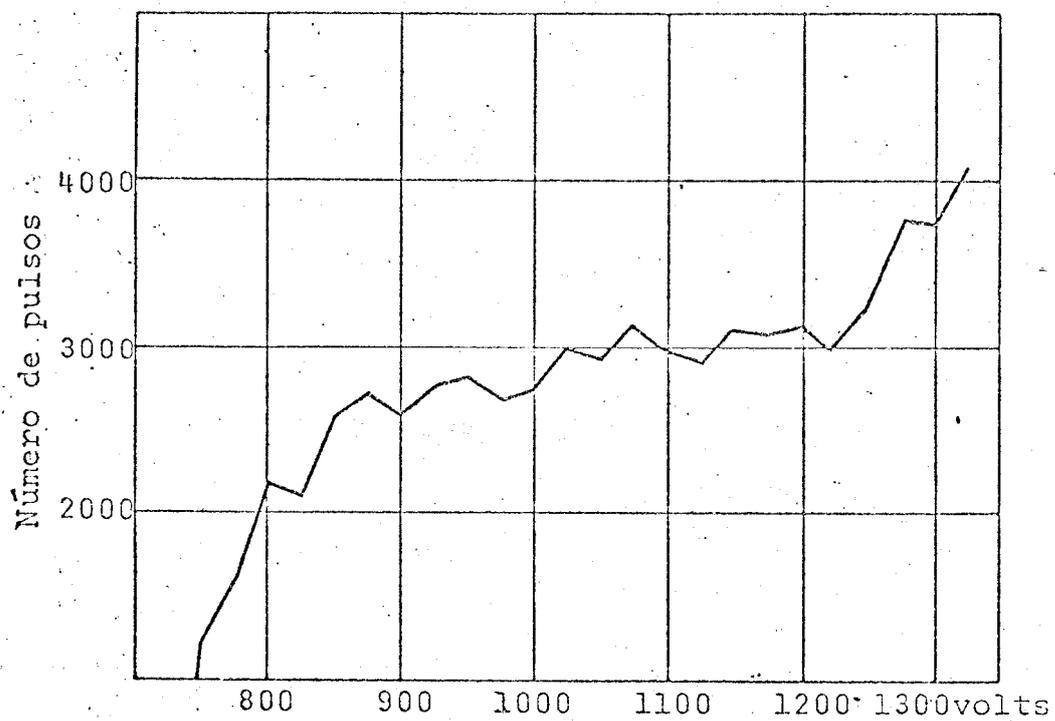


FIGURA II-1: Geiger-Mueller - dependência da contagem com a tensão aplicada

gulos de um lado constante que é o intervalo de classe, e o outro proporcional à frequência absoluta. No segundo caso marcam-se pontos com abscissas iguais aos pontos médios das classes, ordenadas proporcionais às frequências e traça-se uma poligonal ligando pontos correspondentes a intervalos sucessivos (Figs. II.1 e II.2).

Às vezes tem interesse a chamada frequência acumulada absoluta da  $i$ -ésima classe que é a soma das frequências das classes precedentes.

Definem-se também as frequências relativas (tanto simples como acumuladas) dividindo-se as frequências absolutas pela soma das frequências de todas as classes.

As distribuições podem ser contínuas ou discretas.

## 2.2 Medidas da posição central e da variabilidade

A tendência central de um grupamento de dados pode ser definida através de uma série de parâmetros, todos de natureza bastante intuitiva e cada um deles apresentando certas características que recomendam a sua utilização. Realmente quase todos eles são utilizados muito amiúde.

A média aritmética é a medida mais comum, mais simples e mais útil da posição central. Define-se como sendo

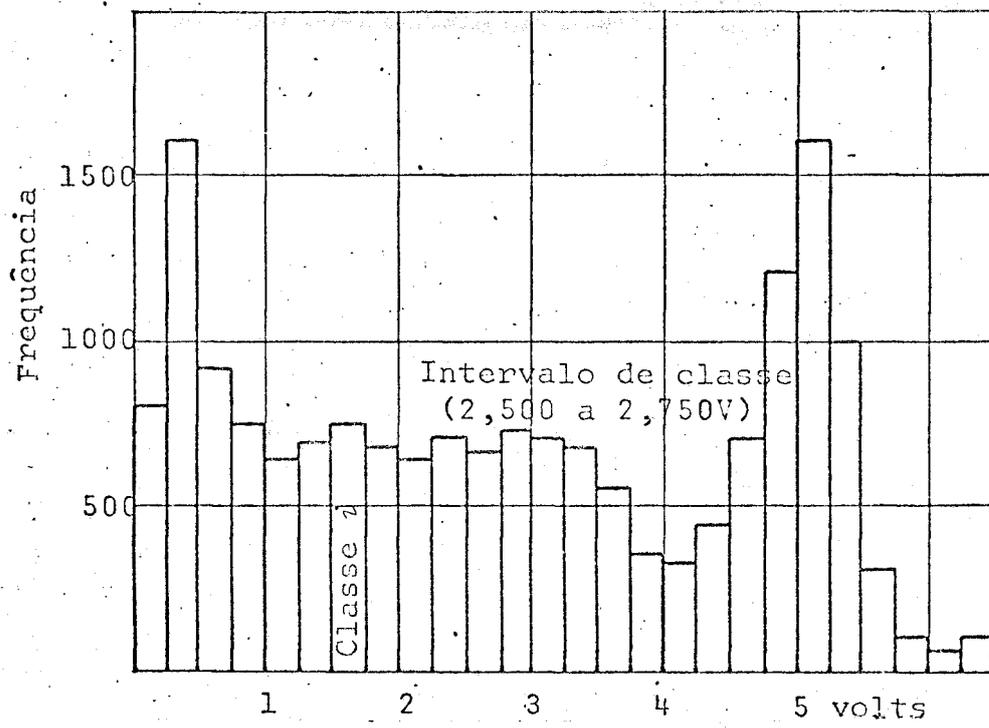


FIGURA II-2: Número de contagens obtidas com um analisador monocanal com janela e intervalo de 0,250V.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (\text{II.1})$$

em que  $x_i$  ( $i = 1, 2 \dots n$ ) são as observações. Se os dados forem grupados,

$$\bar{x} = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k x_i n_i \quad (\text{II.2})$$

em que se supõe que todos os valores da classe  $i$  sejam iguais ao valor do ponto médio  $x_i$  e que a frequência absoluta na classe seja  $n_i$ .

Ponto médio é a média aritmética dos valores de um grupo de resultados ordenados.

Mediana é o valor de  $x$  que divide o histograma em duas áreas iguais.

Moda é o valor observado de maior frequência.

Entre os parâmetros indicativos da variabilidade, ou dispersão, citam-se a amplitude, a variância, o desvio padrão e o coeficiente de variação.

A amplitude de um conjunto de observações define-se como a diferença entre o maior e o menor valores da distribuição:

$$R = x_{max} - x_{min}.$$

A variância  $s^2$ , a medida mais comum da dispersão, é definida como desvio quadrático médio com relação à média aritmética:

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x})^2 \quad (\text{II.3})$$

O denominador é  $n-1$  em vez de  $n$  por razão que será vista oportunamente.

O desvio padrão é a raiz quadrada positiva da variância:

$$s = + \sqrt{s^2} = + \sqrt{\frac{\sum (x_j - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (\text{II.4})$$

Também muito importante, pois consiste numa espécie de normalização do desvio padrão, é o coeficiente de variação

$$c_v = \frac{s}{\bar{x}} \quad (\text{II.5})$$

que permite a comparação dispersão de amostras de médias diferentes. Ela mede a dispersão relativa.

A extensão dessas definições a variáveis contínuas é imediata.

### 3. DISTRIBUIÇÕES TEÓRICAS

#### 3.1 Introdução

Se se repetir várias vezes a amostragem aleatória de uma população notar-se-á que as distribuições de frequência serão aproximadamente repetidas e talvez seja possível encontrar-se uma função matemática conhecida que a represente satisfatoriamente. Uma vez normalizada a função, ela representará a probabilidade de o resultado cair dentro da classe considerada. Pode acontecer também o caso oposto, isto é, que já se conheça "a priori" a função representativa da probabilidade.

A variável que se estuda neste caso chama-se variável aleatória.

Ao conjunto de valores de probabilidades associadas a  $x_i$  chama-se distribuição de probabilidades.

Chama-se função de probabilidade a função  $f(x_i)$  que estabelece a correspondência entre os  $x_i$

e suas probabilidades. A função de probabilidade tem as seguintes propriedades:

$$f(x_i) \geq 0$$

$$\sum_{i=1}^n f(x_i) = 1$$

$$f(x=x_i) = P(x=x_i) .$$

Como no caso da distribuição de frequências pode haver interesse na função de probabilidades acumuladas. Define-se, assim a função de distribuição

$$F(x_r) = \sum_{i=1}^r f(x_i) = P(x < x_r)$$

se a função de probabilidade for discreta.  $F(x_r)$  representa a probabilidade de  $x_i$  ser menor do que  $x_r$ .

Nos casos de variável contínua existe a função

$$f(x) = F'(x)$$

chamada densidade de probabilidade definida num certo intervalo  $(m, r)$  e tal que

$$f(x) \geq 0 ,$$

$$\int_m^r f(x) dx = 1 ,$$

$$\int_a^b f(x) dx = P(a < x < b) = F(b) - F(a)$$

para

$$m \leq a \leq b \leq r$$

e, então,

$$F(x) = \int_a^x f(x) dx.$$

Um espaço relativamente grande será destinado ao estudo das funções  $f(x)$  e  $F(x)$ .

Evidentemente, qualquer uma delas poderá ser considerada fundamental e dela se tirarem as propriedades da outra. Sozinha, ela representará a população inteira.

Para se caracterizarem as propriedades da população serão utilizados nessas funções parâmetros representados por letras gregas.

Pode-se, por exemplo, calcular a média aritmética de uma função  $g(x_i)$  de densidade de probabilidade  $f(x_i)$  pelas expressões:

$$E\left\{g(x_i)\right\} = \sum_{i=1}^n g(x_i) f(x_i) \quad (\text{variável discreta})$$

(II.6)

$$= \int_a^b g(x) f(x) dx \quad (\text{variável contínua})$$

(II.7)

$E(g)$  chama-se valor médio, média, espectância, valor esperado ou esperança matemática de  $g$ .

No caso particular de  $g(x_i) = x_i$  obter-se-á:

$$E(x) = \mu = \sum_{i=1}^n x_i f(x_i) \quad (\text{II.8})$$

$$= \int_a^b x f(x) dx \quad (\text{II.9})$$

que será a média de  $x$  da população.

O valor médio de  $(x-\mu)^2$ , que é a variância da população, será:

$$E\left[(x-\mu)^2\right] = \sigma^2 = \sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2 f(x_i) \quad (\text{II.10})$$

$$= \int_a^b (x-\mu)^2 f(x) dx. \quad (\text{II.11})$$

Note-se que agora não houve substituição de  $n$  por  $n-1$  como no caso da variância amostral.

De acordo com a expressão II.8 pode - se também escrever

$$\text{var}(x) = E\left\{\left[x - E(x)\right]^2\right\}$$

Se houver duas variáveis aleatórias  $x$  e  $y$  define-se covariância de  $x$  e  $y$  por:

$$\text{cov}(x, y) = E\left\{\left[x - E(x)\right] \cdot \left[y - E(y)\right]\right\} \quad (\text{II.12})$$

Se a covariância de  $x$  e  $y$  for zero dir-se-á que as duas variáveis aleatórias são independentes.

Diante desta definição e das anteriores, e se  $A$  e  $B$  forem constantes:

$$\begin{aligned} E(A) &= A \\ E(Ax) &= AE(x) \\ E(A+x) &= A+E(x) \\ \text{var}(A) &= 0 \\ \text{cov}(A, x) &= \text{cov}(x, A) = 0 \\ \text{var}(Ax) &= A^2 \text{var}(x) \\ \text{var}(A+x) &= \text{var}(x) \\ \text{cov}(Ax, By) &= ABC\text{cov}(x, y) \\ E(x+y) &= E(x)+E(y) \\ E(xy) &= E(x)E(y) + \text{cov}(x, y) \\ E(x^2) &= \left[E(x)\right]^2 + \text{var}(x) \\ \text{var}(x+y) &= \text{var}(x) + \text{var}(y) \pm 2\text{cov}(x, y) \\ \text{var}(xy) &= \left[E(y)\right]^2 \text{var}(x) + \left[E(x)\right]^2 \text{var}(y) + \text{var}(x) \cdot \text{var}(y) \\ \text{cov}(x, x) &= \text{var}(x) \end{aligned} \quad (\text{II.13})$$

A penúltima expressão somente é válida se  $x$  e  $y$  forem independentes.

São inúmeras as distribuições de variáveis aleatórias importantes na Estatística. No resumo que se segue, entretanto, serão apresentadas as de maior aplicação na análise de espectros.

### 3.2 Distribuição normal ou de Gauss

É uma distribuição contínua da forma

$$dF = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{1}{2\sigma^2} (x-\mu)^2\right\} dx \quad (-\infty \leq x \leq \infty, \quad \sigma > 0)$$

que tem média  $\mu$  e desvio padrão  $\sigma$ , como é fácil verificar-se através das integrações.

A função de frequência da distribuição normal de variância unitária é tão importante que recebe símbolo especial:

$$\alpha(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{x^2}{2}\right\} .$$

A função distribuição é

$$F(x) = \int_{-\infty}^x \alpha(y) dy = \frac{1}{2} + \int_0^x \alpha(y) dy .$$

Sua utilização vem de ser usualmente tabe-  
lada e das grandes simplificações obtidas com o uso da cha-  
mada variável reduzida

$$u = \frac{x-u}{\sigma}$$

É fácil verificar-se que  $u$  tem média zero  
e variância 1 e no caso de  $x$  ser normal  $u$  se reduz ao  
próprio  $\alpha$ .

Evidentemente

$$f(x) = \frac{1}{\sigma} \alpha(u)$$

$$F(x) = F(u)$$

e também

$$\int_u^r \alpha(u) du = 0, \quad \text{se } r \text{ for ímpar}$$

$$= 1, 3, 5, \dots, (r-1), \quad \text{se } r \text{ for par.}$$

### 3.3 Distribuição binomial, ou de Bernoulli

Seja uma grande população cujos membros te-  
nham uma qualidade  $P$  ou a qualidade complementar  $Q$  (=não  
 $P$ ) na proporção  $p$  para  $q$  ( $p+q=1$ ). Se se tomarem  $N$  mem -

bros dessa população espera-se que

$Np$  terão a qualidade P,  
 $Nq$  terão a qualidade Q e  
 $N(p+q)$  será o total da amostra.

Se forem considerados, agora,  $N$  pares de membros, espera-se que haverá

$Np^2$  pares PP,  
 $Npq$  pares PQ,  
 $Nqp$  pares QP e  
 $Nq^2$  pares QQ.  
 $N(p+q)^2$  será o número total de pares.

Para grupos de  $n$  membros ter-se-ão  $N(p+q)^n$  grupamentos, isto é, a proporção de casos contendo  $x$  vezes a qualidade P e  $n-x$  a qualidade Q será

$$\binom{n}{x} p^x q^{n-x},$$

igual ao termo em  $p^x$  na expansão binomial de

$$f = (p+q)^n$$

A probabilidade de  $x$  sucessos (qualidade P) em  $n$  tentativas será então

$$f(x) = \frac{n!}{x!(n-x)!} p^x q^{n-x}$$

que é uma distribuição discreta.

A média de  $x$  é

$$\begin{aligned} \mu &= \sum_{x=0}^n x \frac{n!}{x!(n-x)!} p^x q^{n-x} \\ &= \sum_{x=1}^n x \frac{n!}{x!(n-x)!} p^x q^{n-x} \\ &= np \sum_{x=1}^n \frac{(n-1)!}{(x-1)!(n-x)!} p^{x-1} q^{n-x} \end{aligned}$$

Substituindo  $x-1$  por  $y$ , então,

$$\mu = np \sum_{y=0}^{n-1} \frac{(n-1)!}{y!(n-y-1)!} p^y q^{n-y-1} = np(p+q)^{n-1}$$

$$\mu = np$$

Quanto à variância de  $x$ :

$$\sigma^2 = \sum_{x=0}^n (x-\mu)^2 \frac{n!}{x!(n-x)!} p^x q^{n-x}$$

Mas, como

$$(x-\mu)^2 = x^2 - 2\mu x + \mu^2 = x(x-1) - (2\mu-1)x + \mu^2,$$

$$\begin{aligned}
\sigma^2 &= \sum_{x=0}^n x(x-1) \frac{n!}{x!(n-x)!} p^x q^{n-x} - (2\mu-1)np + \mu^2 \\
&= \sum_{x=2}^n \frac{n!}{(x-2)!(n-x)!} p^x q^{n-x} - (2np-1)np + n^2 p^2 \\
&= n(n-1)p^2 \sum_{x=2}^n \frac{(n-2)!}{(x-2)!(n-x)!} p^{x-2} q^{n-x} + np - n^2 p^2
\end{aligned}$$

Fazendo, agora, a substituição de  $x-2$  por  $y$  virã:

$$\begin{aligned}
\sigma^2 &= n(n-1)p^2 \sum_{y=0}^{n-2} \frac{(n-2)!}{y!(n-2-y)!} p^y q^{n-2-y} + np - n^2 p^2 \\
&= n^2 p^2 - np^2 + np - n^2 p^2 \\
&= np(1-p) \\
&= npq
\end{aligned}$$

A média e o desvio padrão de  $x$  são, portanto:

$$\mu = np$$

$$\sigma = \sqrt{npq}.$$

Pode-se mostrar também que a distribuição binomial se aproxima da normal se  $x$  for muito grande. Com efeito, pondo

$$y = x - np,$$

$$\frac{n!}{x!(n-x)!} p^x q^{n-x} = \frac{n!}{(np+y)!(nq-y)!} p^{np+y} q^{nq-y} .$$

Desenvolvendo os fatoriais segundo a fórmula de Stirling obtem-se

$$\begin{aligned} f(x) &\approx \frac{\sqrt{2\pi} e^{-n} n^{n+\frac{1}{2}} p^{np+y} q^{nq-y}}{\sqrt{2\pi} e^{-np-y} (np+y)^{np+y+\frac{1}{2}} \sqrt{2\pi} e^{-nq+y} (nq-y)^{nq-y+\frac{1}{2}}} \\ &\approx \frac{1}{\sqrt{2\pi npq}} \left( \frac{np}{np+y} \right)^{np+y+\frac{1}{2}} \left( \frac{nq}{nq-y} \right)^{nq-y+\frac{1}{2}} \\ &\approx \frac{1}{\sqrt{2\pi npq}} \left( 1 + \frac{y}{np} \right)^{-np-y-\frac{1}{2}} \left( 1 - \frac{y}{nq} \right)^{-nq+y-\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

que com mais um pouco de álgebra (51) conduz a

$$f(x) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi npq}} \exp \left\{ - \frac{(x-np)^2}{2npq} \right\}$$

isto é, a distribuição binomial se transforma na normal para grandes valores de  $n$  e de  $x$ . A variância e a média não se alteram.

### 3.4 Distribuição de Poisson

Pode ser considerada como derivada da binomial se a proporção de sucessos for muito pequena mas o número de tentativas suficientemente grande para tornar  $np$  finito, igual a  $\lambda$

$$\begin{aligned} & \frac{n!}{x!(n-x)!} \frac{\lambda^x}{n^x} \left(1 - \frac{\lambda}{n}\right)^{n-x} \\ & \approx \frac{\sqrt{2\pi} e^{-n} n^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{2\pi} e^{-(n-x)} (n-x)^{n-x+\frac{1}{2}}} \frac{1}{n^x} \frac{\lambda^x}{x!} e^{-\lambda} \\ & \approx \frac{1}{e^x \left(1 - \frac{x}{n}\right)^n} \frac{\lambda^x}{x!} e^{-\lambda} \approx \frac{\lambda^x}{x!} e^{-\lambda} \end{aligned}$$

Então

$$f(x) = \frac{\lambda^x e^{-\lambda}}{x!}$$

e, ainda com base na distribuição binomial pode-se escrever

$$\mu = np = \lambda \quad (\text{II.15})$$

e portanto

$$f(x) = \frac{\mu^x e^{-\mu}}{x!} \quad (\text{II.16})$$

A variância será, como já foi visto,

$$\begin{aligned} \sigma^2(x) &= E\left[x(x-1) - (2\mu-1)x + \mu^2\right] \\ &= E\left[x(x-1)\right] - (2\mu-1)\mu + \mu^2 \\ &= E\left[x(x-1)\right] + \mu - \mu^2 \end{aligned}$$

Mas

$$\begin{aligned} E\left[x(x-1)\right] &= \sum_{x=0}^{\infty} x(x-1) \frac{\mu^x e^{-\mu}}{x!} \\ &= \mu^2 e^{-\mu} \sum_{x=2}^{\infty} \frac{\mu^{x-2}}{(x-2)!} = \mu^2 \end{aligned}$$

portanto

$$\sigma^2(x) = \mu^2 + \mu - \mu^2 = \mu$$

Então

$$E(x) = \mu, \quad (\text{II.17})$$

$$\sigma = \sqrt{\mu}. \quad (\text{II.18})$$

Para grandes valores de  $\mu$  a distribuição de Poisson se transforma na de Gauss, com a mesma variância e média  $\mu - \frac{1}{2}$ .

A fig. II.3 mostra a distribuição de Poisson para  $\mu = 16$ .

Possivelmente, a grande simplicidade das expressões II.17 e II.18 seja a responsável pela utilização da distribuição de Poisson, em vez da binomial, em problemas de contagens de substâncias radioativas (91, 115).

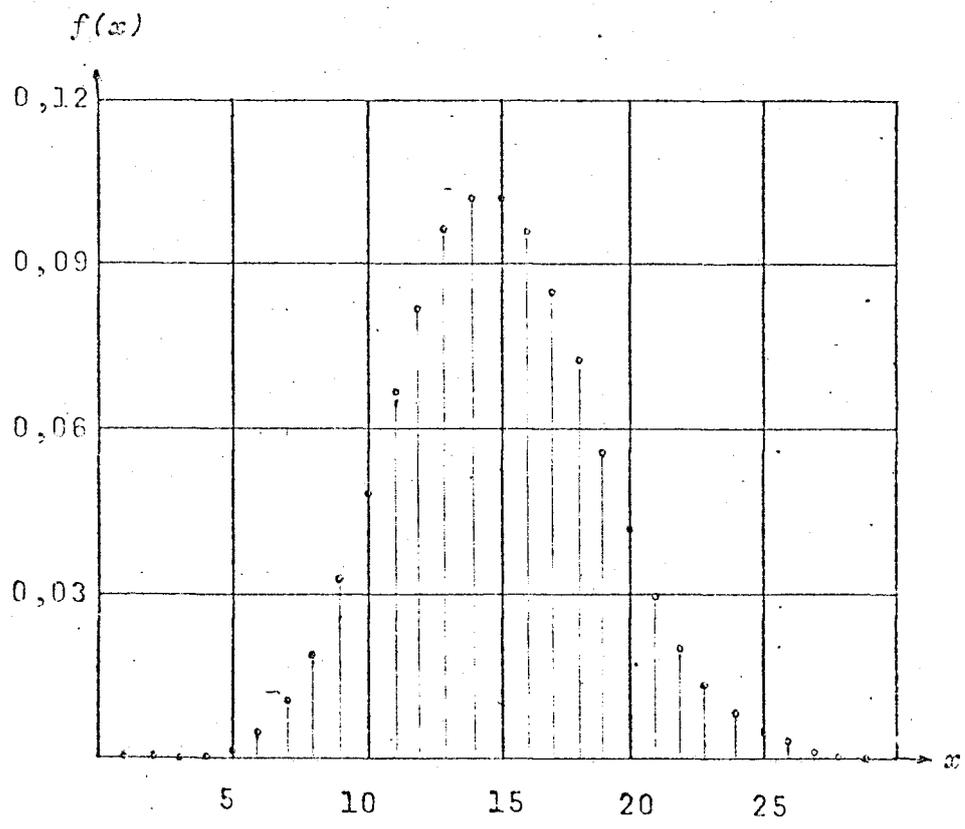


FIGURA II-3: Distribuição de Poisson, para  $\mu = 16$ .

## 4. DISTRIBUIÇÕES AMOSTRAIS

### 4.1 Introdução

Tal como se dá com as distribuições de variáveis aleatórias distinguem-se, com relação aos parâmetros amostrais, as distribuições teóricas e as empíricas. As primeiras se baseiam diretamente nos parâmetros da população e as segundas são as observadas experimentalmente. É óbvio que quanto maior a amostra aleatória tanto mais informação ela trará da população de origem. Por isso, as propriedades das amostras grandes podem se confundir com as teóricas.

Como, frequentemente, não compensa obter amostras grandes, ou nem sempre isso é de todo possível, e como, quase nunca, se conhece a população inteira, é de todo o interesse estudarem-se as propriedades dos parâmetros mais comumente medidos, como a média, a variância e outros. Este estudo, entre outros, fornecerá cri

tério para a escolha do método de cálculo daqueles parâmetros amostrais.

A função de frequência numa extração de amostras aleatórias deve se manter inalterável. Além disso, se essas amostras forem independentes a função de frequência conjunta deverá ser igual ao produto das funções de frequência de cada uma das variáveis.

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = f(x_1) \cdot f(x_2) \dots f(x_n)$$

Extrai-se menos informação de população se a amostragem for não aleatória. Por outro lado, nem sempre se consegue a amostragem mais conveniente.

Imagine-se, entretanto, uma população de média  $\mu$  e variância  $\sigma^2$ , da qual se extraíam amostras aleatórias, cada uma com  $n$  elementos  $x_{1j}, x_{2j}, \dots, x_{nj}$  distribuídos independentemente.

A média do  $j$ -ésimo conjunto de valores será, de acordo com II.1,

$$\bar{x}_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{ij} . \quad (\text{II.19})$$

Se for extraído um número suficientemente grande de amostras, cada conjunto de valores  $x_{ij}$ , de mesmo  $j$ , estará distribuído em torno de  $\mu$  com uma variância  $\sigma^2$ . Portanto pode-se escrever que:

$$E(\bar{x}) = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n E(x_{ij}), \quad (\text{II.20})$$

$$E(\bar{x}) = \mu. \quad (\text{II.21})$$

Por outro lado, pelas expressões II.19, II.13, II.21 e II.10,

$$\begin{aligned} \text{var } \bar{x} &= \frac{1}{n^2} \sum_i \text{var } x_{ij} = \frac{1}{n^2} \sum_{ij} (x_{ij} - \mu)^2 \\ \text{var}(\bar{x}) &= \frac{\sigma^2}{n} \end{aligned} \quad (\text{II.22})$$

No caso de  $s^2$ , pelas expressões II.3 e II.13,

$$\begin{aligned} E(s^2) &= \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n E\left[(x_{ij} - \bar{x}_j)^2\right] \\ &= \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n E\left\{\left[(x_{ij} - \mu) - (\bar{x}_j - \mu)\right]^2\right\} \\ &= \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n E\left[(x_{ij} - \mu)^2\right] - \frac{1}{n-1} E\left[(\bar{x}_j - \mu)^2\right] \\ &= \frac{n}{n-1} \sigma^2 - \frac{n}{n-1} \frac{\sigma^2}{n}, \end{aligned}$$

$$E(s^2) = \sigma^2 \quad (\text{II.23})$$

Justifica-se, assim, o denominador  $n-1$  da expressão II.3.

A variável aleatória reduzida da média aritmética, de acordo com II.14, II.21 e II.22 é

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{\sigma/\sqrt{n}} . \quad (\text{II.24})$$

Se  $x$  tiver distribuição normal é fácil mostrar-se que  $\bar{x}$  terá distribuição normal, assim como  $t$ .

Caso  $x$  não seja normal, de acordo com teorema do limite central (22), a média será aproximadamente normal para amostras grandes de população infinita.

Para grandes valores de  $n$ , se a fração amostrada for pequena, a distribuição amostral da média será aproximadamente normal, mesmo que a população seja finita.

#### 4.2 Distribuição de $\chi^2$

A importantíssima distribuição de  $\chi^2$  representa a distribuição da soma de quadrados de variáveis aleatórias de distribuição normal. Sua aplicação mais direta reside no estudo de  $s^2$ , variância amostral de variável aleatória.

Ela e a distribuição de Student representam as distribuições amostrais teóricas que permitirão ligar tudo o que se viu de Estatística até o momento aos problemas fundamentais da Interferência Estatística e da verificação de Hipóteses. Nesses capítulos se verá claramente sua importância primordial.

Dadas  $n$  variáveis independentes  $u_1, u_2, \dots, u_n$ , cada uma delas distribuída normalmente com média zero e variância unitária, a distribuição conjunta dessas variáveis será

$$dF = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{n}{2}}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} (u_1^2 + u_2^2 + \dots + u_n^2) \right\} du_1 du_2 \dots du_n$$

ou seja,

$$F = \int \dots \int \frac{e^{-\frac{z}{2}}}{(2\pi)^{\frac{n}{2}}} du_1 du_2 \dots du_n$$

com

$$z = \sum_{i=1}^n u_i^2.$$

Como os  $u_i$  são independentes, a expressão acima sugere considerar-se  $z$  como sendo o quadrado do raio de uma hiper-esfera  $n$ -dimensional. O produto  $du_1 du_2 \dots du_n$  é o elemento de volume, em termos de  $z$ , será a diferencial de  $z^{\frac{n}{2}}$ , ou seja,  $\frac{n}{2} z^{\frac{n}{2}-1} dz$ , ou, grupando todas as

constantes,

$$F = k \int_0^{\infty} z^{-\frac{z}{2}} z^{\frac{n}{2}-1} dz .$$

A constante  $k$  pode ser calculada pelo fato de que a integral de  $0$  a  $\infty$  é igual à unidade:

$$\frac{1}{k} = \int_0^{\infty} e^{-\frac{z}{2}} z^{\frac{n}{2}-1} dz .$$

Pondo agora

$$\frac{1}{k} = \int_0^{\infty} e^{-t} (2t)^{\frac{n}{2}-1} \cdot 2dt = 2^{\frac{n}{2}} \int_0^{\infty} e^{-t} t^{\frac{n}{2}-1} dt .$$

A integral é igual a  $\Gamma(\frac{n}{2})$ , portanto,

$$F = \frac{1}{2^{\frac{n}{2}} \Gamma(\frac{n}{2})} \int_0^{\infty} z^{-\frac{z}{2}} z^{\frac{n}{2}-1} dz$$

$$dF = \frac{1}{2^{\frac{n}{2}} \Gamma(\frac{n}{2})} e^{-\frac{z}{2}} z^{\frac{n}{2}-1} dz \quad 0 < z < \infty$$

O número de dimensões  $n$  do espaço multidimensional chama-se número de graus de liberdade.

No caso da distribuição amostral de variância  $s^2$  há usualmente  $n$  parcelas no somatório, mas nem todas elas são independentes. Se, por exemplo, os desvios forem calculados com relação a  $\bar{x}$  (calculado) a determinação deste se fez à custa de um grau de liberdade. Então, o número de dimensões será  $v=n-1$ . A função de frequência correspondente será

$$f(z) = \frac{z^{\frac{n}{2}-\frac{3}{2}} e^{-\frac{z}{2}}}{2^{\frac{n-1}{2}} \Gamma \frac{n-1}{2}}, \quad (\text{II.25})$$

isto é, a distribuição de  $s^2$  será a de  $z$  com  $n-1$  graus de liberdade.

É frequente a substituição do símbolo  $z$  pelo símbolo  $\chi^2$ . Também é de uso frequente a distribuição  $\chi^2/n$  ("qui"-quadrado sobre graus de liberdade).

A média de  $\chi^2$  é

$$E(\chi^2) = E\left(\sum_{i=1}^v u_i^2\right) = \sum_{i=1}^v E(u_i^2) = v.$$

A variância é

$$E\left\{\left(\chi^2 - E(\chi^2)\right)^2\right\} = E\left\{\sum_{i=1}^v (-u_i^4 - 2u_i^2 + 1)\right\} = (3-2+1)v$$

$$\text{var}(\chi^2) = 2v$$

Mostra-se, também, que, se  $v$  for grande,  $\sqrt{2\chi^2}$  será aproximadamente normal, com média  $\sqrt{2v-1}$  e variância 1. Então, utiliza-se frequentemente a variável reduzida

$$z = \sqrt{2\chi^2} - \sqrt{2v-1} \quad (\text{II.26})$$

que tem média zero e variância 1.

#### 4.3 Distribuição de Student

Chama-se distribuição de Student, ou  $t$  de Student, a distribuição da relação entre uma variável normal reduzida e a raiz de  $\chi^2$  sobre graus de liberdade

$$t = \frac{1}{\sqrt{\chi^2(v)/v}},$$

ou seja,

$$t = \frac{u}{\sqrt{z/v}}.$$

Como  $z$  e  $u$  são independentemente distribuídos sua distribuição conjunta será o produto das distribuições

$$g(u, z) = \frac{1}{2^{v/2} \Gamma(\frac{v}{2})} z^{\frac{v}{2}-1} e^{-\frac{z}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{u^2}{2}}$$

Passando, agora à distribuição conjunta  $h(t, z)$ , após lembrar que se trata de uma probabilidade por unidade de intervalo de variação de variável (que pode ser positivo ou negativo),

$$h(t, z) dt dz = \left| g\left(u(t, z), z\right) du \right| dz$$

$$h(t, z) = g\left(u(t, z), z\right) \left| \frac{\partial u(t, z)}{\partial t} \right|$$

$$= C_1 z^{\frac{v}{2}-1} e^{-\frac{z}{2}} e^{-\frac{t^2 z}{2v}} \sqrt{z/v}$$

$$= C_1 z^{\frac{v-1}{2}} e^{-\frac{z}{2} \left(1 + \frac{t^2}{v}\right)}$$

Pelo mesmo argumento utilizado logo acima conclui-se que a densidade de probabilidade correspondente à variável  $t$  somente será obtida por integração da probabilidade em  $z$ , ou seja,

$$f(t) = \int_0^{\infty} h(t, z) dz$$

$$f(t) = C_1 \int_0^{\infty} z^{\frac{\nu-1}{2}} e^{-\frac{z}{2} \left(1 + \frac{t^2}{\nu}\right)} dz.$$

Fazendo a mudança de variáveis

$$x = \frac{z}{2} \left(1 + \frac{t^2}{\nu}\right),$$

então,

$$f(t) = C_1 \int_0^{\infty} \left( \frac{2x}{1 + \frac{t^2}{\nu}} \right)^{\frac{\nu-1}{2}} e^{-x} \cdot \frac{2dx}{1 + \frac{t^2}{\nu}},$$

$$= C_1 \left( \frac{2}{1 + \frac{t^2}{\nu}} \right)^{\frac{\nu-1}{2}} \int_0^{\infty} x^{\frac{\nu-1}{2}} e^{-x} dx$$

$$= C \left( 1 + \frac{t^2}{\nu} \right)^{-\frac{\nu+1}{2}} \quad (-\infty < t < \infty),$$

já que a integral acima é igual a  $\Gamma \frac{\nu+1}{2}$ .

É fácil encontrar-se o valor de  $C$  (positivo):

$$C = \frac{1}{\sqrt{2\pi\nu}} \frac{\Gamma\left(\frac{\nu+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{\nu}{2}\right)}.$$

## 5. ESTIMAÇÃO

### 5.1 Estimadores

Um dos problemas mais importantes da Estatística consiste na determinação de um parâmetro  $\theta$  de uma população a partir do estudo de amostras aleatórias através de uma função das observações  $\hat{\theta}(x_1, x_2, \dots, x_n)$  chamada uma estatística ou estimador do parâmetro  $\theta$ .

Como qualquer função de variáveis aleatórias é uma variável aleatória, o valor encontrado, estimativa, poderá ter um valor bastante diferente do verdadeiro. Além disso, ainda ocorre frequentemente que nada se conhece da distribuição da população. Complica-se também o problema porque se pode usar uma infinidade de estimadores.

Seja, por exemplo, uma substância radioativa dentro de um contador, sem contagem de fundo, operado

durante pequenos intervalos de tempo igualmente espaçados. Após cada leitura o aparelho é automaticamente "zerado" começando nova operação sem perda de tempo. Assim, sejam  $I_1, I_2, \dots, I_n$  as contagens correspondentes a um minuto. A meia vida do radioisótopo pode ser determinada por vários estimadores como

- 1 - método gráfico
- 2 - tempo da contagem  $i$  tal que  $I_i = I/2$
- 3 - um décimo do tempo de  $i$  tal que  $I_i = 10^{-3} I_1$
- 4 - cálculo de  $\frac{0,693}{\ln \frac{I_i}{I_{i+1}}}$
- 5 - média aritmética de vários valores obtidos em 3 e 4

Certamente cada um dos estimadores dará uma estimativa diferente.

É necessário, portanto, que se estabeleçam características desejáveis dos estimadores que possibilitem a escolha de um entre vários.

O caso que acaba de ser descrito chama-se estimação por ponto - é o da estimação da média e da variância já descritos superficialmente.

Há também a chamada estimação por intervalo em que se conhece a distribuição amostral do estimador e se calculam, com os valores observados, os extremos do intervalo que conterá o valor do parâmetro com uma probabilidade pré-fixada.

Se, por exemplo, se tratar de uma população normal, de média  $\mu$  e variância  $\sigma$ , da qual foram extraídas

$n$  amostras, a média,  $\bar{x}$ , terá variância  $\sigma/\sqrt{n}$  e a variável reduzida

$$u = \frac{\bar{x} - \mu}{\sigma/\sqrt{n}},$$

terá média zero e variância 1. Se  $\sigma$  for conhecido poder-se-á calcular o valor  $u_p$  para o qual

$$\bar{x} - u_p \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \leq \mu \leq \bar{x} + u_p \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

com uma probabilidade  $1-\alpha$ .

Em realidade, a distribuição não precisa ser normal, como ocorreu no exemplo particular, e tampouco, a simetria ocorrerá sempre. O problema pode ser simplesmente de determinação do chamado intervalo de confiança amostral,  $(\hat{\theta}_1, \hat{\theta}_2)$ , do parâmetro  $\theta$ , tal que

$$P(\hat{\theta}_1 < \theta < \hat{\theta}_2) = 1-\alpha,$$

chamando-se  $1-\alpha$  coeficiente de confiança do intervalo.

Também no caso da estimação por intervalo, sente-se a necessidade de se estabelecerem critérios de mérito dos estimadores.

Define-se não-tendenciosidade de um estimador  $\hat{\theta}$  pela propriedade

$$E(\hat{\theta}) = \theta$$

ou seja, o estimador  $\hat{\theta}$  será não tendencioso se seu valor médio for igual a  $\theta$ . É um critério intuitivo e valioso,

se bem que possam ser escolhidos outros sob o mesmo ponto de vista de correção de uma tendência central.

A tendenciosidade de um estimador,  $E(\hat{\theta}) - \theta$ , muitas vezes pode ser calculada, assim sendo corrigido o defeito de  $E(\hat{\theta})$ .

Um estimador  $\hat{\theta}$ , do parâmetro  $\theta$ , será consistente se existir um valor  $N$  tal que

$$P \left\{ \left| \theta_n - \theta \right| < \epsilon \right\} > 1 - \eta \quad n > N ,$$

para  $\epsilon$  e  $\eta$  positivos tão pequenos quanto se queira ( $n$  indicando o tamanho da amostra). Diz-se, também que  $\hat{\theta}$  é consistente quando  $\theta_n$  converge estocasticamente, ou em probabilidade, para  $\theta$ .

Nenhum dos critérios de escolha de estimador é tão importante, entretanto, como os baseados na sua variância, uma vez que um estimador de grande variância não assegura que o valor encontrado esteja suficientemente próximo de sua média. Por esta razão procuram-se os estimadores de mínima variância, sempre que possível.

Chama-se eficiente o estimador de mínima variância.

No caso de estimadores  $\theta_1$  e  $\theta_2$  não eficientes, comparam-se seus graus de eficiência pela eficiência relativa

$$\frac{E \left[ (\hat{\theta}_1 - \theta)^2 \right]}{E \left[ (\hat{\theta}_2 - \theta)^2 \right]}$$

O estimador assintoticamente mais eficiente é aquele de menor variância entre todos os outros, em amostras grandes.

Se a função de frequência, de uma população contínua ou discreta (69), for  $f(x|\theta)$ , define-se a função verossimilhança de uma amostra de  $n$  observações independentes por

$$L(x_1, x_2, \dots, x_n) = f(x_1|\theta) \cdot f(x_2|\theta) \dots f(x_n|\theta)$$

sendo

$$\int \dots \int L dx_1 dx_2 \dots dx_n = 1 \quad . \quad (\text{II.27})$$

Supondo que as duas primeiras derivadas de  $L$  com relação a  $\theta$  existam, para qualquer valor de  $\theta$ , tome-se a derivada da expressão II.27 admitindo a possibilidade de ela ser tomada dentro do sinal de integração:

$$\int \dots \int \frac{\partial L}{\partial \theta} dx_1 dx_2 \dots dx_n = 0 \quad .$$

Multiplicando e dividindo o integrando por  $L$  obtem-se a expressão

$$\int \dots \int \left( \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial \theta} \right) L dx_1 dx_2 \dots dx_n = 0 \quad (\text{II.28})$$

que, derivada novamente, dá

$$\int \dots \int \left[ \left( \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial \theta} \right) \frac{\partial L}{\partial \theta} + L \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial \theta} \right) \right] dx_1 dx_2 \dots dx_n = 0 .$$

(II.29)

Observando que

$$\frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial \theta} = \frac{\partial}{\partial \theta} (\ln L) .$$

(II.30)

e passando-se  $L$  para fora do colchete, em II.29, obtêm-se:

$$\int \dots \int \left[ \left( \frac{\partial \ln L}{\partial \theta} \right)^2 + \frac{\partial^2 \ln L}{\partial \theta^2} \right] L dx_1 dx_2 \dots dx_n = 0 .$$

Então,

$$E \left[ \left( \frac{\partial \ln L}{\partial \theta} \right)^2 \right] = - E \left( \frac{\partial^2 \ln L}{\partial \theta^2} \right) .$$

(II.31)

Considere-se, agora, um estimador não tendencioso,  $t$ , de uma função  $\tau(\theta)$ :

$$E(t) = \int \dots \int t L dx_1 dx_2 \dots dx_n = \tau(\theta) .$$

(II.32)

Derivando II.32 com relação a  $\theta$ ,

$$\int \dots \int t \frac{\partial L}{\partial \theta} dx_1 dx_2 \dots dx_n = \frac{d\tau}{d\theta} ,$$

que, devido a II.28 pode ser escrito sob a forma

$$\frac{d\tau}{d\theta} = \int \dots \int \left[ t - \tau(\theta) \right] \frac{\partial \ln L}{\partial \theta} L dx_1 dx_2 \dots dx_n ,$$

$$\tau'(\theta) = \int \dots \int \left[ t - \tau(\theta) \right] \sqrt{L} \frac{\partial \ln L}{\partial \theta} \sqrt{L} dx_1 dx_2 \dots dx_n ,$$

e, aplicando a desigualdade de Schwartz, obtem-se

$$\left[ \tau'(\theta) \right]^2 \leq$$

$$\leq \int \dots \int \left[ t - \tau(\theta) \right]^2 L dx_1 dx_2 \dots dx_n \int \dots \int \frac{\partial^2 \ln L}{\partial \theta^2} L dx_1 dx_2 \dots dx_n$$

(II.33)

De acordo com II.31 pode-se, então, escrever

$$\left[ \tau'(\theta) \right]^2 \leq - E \left[ (t - \tau(\theta))^2 \right] E \left[ \frac{\partial^2 \ln L}{\partial \theta^2} \right]$$

e, finalmente,

$$\text{var} \tau \geq \frac{\left[ \tau'(\theta) \right]^2}{E \left[ \frac{\partial^2 \ln L}{\partial \theta^2} \right]} \quad \text{(II.34)}$$

A expressão II.34 é importantíssima. Ela estabelece que existe um limite mínimo para a variância de  $t$ . Um estimador que atinja esse mínimo será, então, suficiente.

No caso de  $t$  ser o estimador de  $\theta$ , então  $\tau'(\theta) = 1$  e

$$\text{var } t \geq - \frac{1}{E\left(\frac{\partial^2 \ln L}{\partial \theta^2}\right)}.$$

O sinal de igualdade na expressão II.33 ocorre quando os integrandos forem proporcionais, isto é,

$$\frac{\partial \ln L}{\partial \theta} = A(\theta) \left[ t - (\theta) \right]. \quad (\text{II.35})$$

Neste caso, de acordo com a equação II.28,

$$\text{var } \frac{\partial \ln L}{\partial \theta} = E\left[\left(\frac{\partial \ln L}{\partial \theta}\right)^2\right] = \left[A(\theta)\right]^2 \text{var } t$$

e

$$\text{var } t = \frac{\tau'(\theta)}{A(\theta)}. \quad (\text{II.36})$$

Considerem-se, agora, todos os possíveis estimadores e a distribuição conjunta dos  $r$  funcionalmente independentes

$$f_r(\hat{\theta}, \hat{\theta}_1, \dots, \hat{\theta}_{r-1} | \theta) \quad r = 2, 3, \dots, n.$$

Se existir uma função  $g(\hat{\theta} | \theta)$  tal que

$$f_r(\hat{\theta}, \hat{\theta}_1, \dots, \hat{\theta}_{r-1} | \theta) = g(\hat{\theta} | \theta) h_{r-1}(t_1, t_2, \dots, t_{r-1} | t)$$

para cada valor de  $r$ , dir-se-á que  $\hat{\theta}$  é um estimador suficiente, ou seja, ele contém toda a informação amostral referente a  $\theta$ .

## 5.2 Método da máxima verossimilhança

É um poderoso método de estimação baseado no Princípio da Máxima Verossimilhança que assim se enuncia: Se

$$L(x | \theta) = f(x_1 | \theta) f(x_2 | \theta) \dots f(x_n | \theta)$$

for a função de frequência conjunta de uma amostra aleatória de tamanho  $n$  extraída de uma população com um parâmetro desconhecido,  $\theta$ , então, a estimativa de máxima verossimilhança de  $\theta$  é o número  $\hat{\theta}$ , se existir, para o qual

$$L(x | \hat{\theta}) \geq L(x | \theta'),$$

onde  $\theta'$  é qualquer outro valor possível de  $\theta$ .

Sob condições bastante gerais, se existirem valores estacionários, eles serão dados por

$$L'(x|\theta) = \frac{\partial L(x|\theta)}{\partial \theta} = 0$$

Uma condição suficiente, mas não necessária, para que qualquer desses valores estacionários seja um máximo local, é que

$$L''(x|\hat{\theta}) < 0$$

Se houver vários máximos deve-se escolher o maior deles.

Na prática, é mais conveniente trabalhar-se com a função  $\ln L$

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \ln L = \frac{L'}{L} \quad (\text{II.37})$$

e, como  $L > 0$ ,

$$(\ln L)' = 0, \quad (\text{II.38})$$

$$(\ln L)'' < 0 .$$

Seja, por exemplo, uma população normal de variância  $\sigma$ , conhecida. Deseja-se estimar a média.

$$L = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{n/2}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left( \frac{x_i - \theta}{\sigma} \right)^2 \right\},$$

$$\frac{\partial \ln L}{\partial \theta} = \frac{n}{\sigma^2} (\bar{x} - \theta).$$

De acordo com a expressão II.35,  $A(\theta) = n/\sigma^2$ ,  $t = \bar{x}$  e  $\tau(\theta) = \theta$ , portanto, a média é  $\bar{x}$  e a variância é  $\sigma^2/n$ . O estimador é de mínima variância, não tendencioso, consistente e suficiente.

Se, agora, nem a média nem a variância forem conhecidas,

$$\ln L = -\frac{1}{2} n \ln(2\pi) - \frac{1}{2} n \ln(\sigma^2) - \sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \mu)^2}{2\sigma^2}.$$

A generalização a dois parâmetros é imediata, isto é,

$$\frac{\partial \ln L}{\partial \mu} = \frac{n}{\sigma^2} (\bar{x} - \mu) = 0$$

$$\frac{\partial \ln L}{\partial (\sigma^2)} = -\frac{n}{2\sigma^2} + \frac{\sum (x_i - \mu)^2}{2\sigma^4} = 0$$

$$\hat{\mu} = \bar{x}$$

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{1}{n} \sum (x - \bar{x})^2 = \frac{n-1}{n} s^2. \quad (\text{II.39})$$

Pelas expressões II.23 e II.39 tem-se

$$E(\hat{\sigma}^2) = \frac{n-1}{n} (s^2) = \frac{n-1}{n} \sigma^2$$

e, portanto,  $\hat{\sigma}^2$  é um estimador tendencioso de  $\sigma^2$ . O estimador não tendencioso é  $\frac{n}{n-1} \hat{\sigma}^2$ .

Não comporta este trabalho uma discussão detalhada do método da máxima verossimilhança. A maior parte dos autores (12,51,63,69,76) apresenta um bom número de aplicações mostrando suas notáveis qualidades - em geral é suficiente, eficiente e consistente.

Como qualquer outro método de estimação, sofre de algumas deficiências. Assim, não se aplica a todos os casos e nem sempre permite a estimação do parâmetro desejado, mas de uma função desse parâmetro (a mínima variância de um não implicando na mínima variância do outro). Este é o caso, por exemplo, da estimação de  $\lambda$ , a constante de desintegração de uma substância radioativa contada em  $m$  intervalos de tempo  $\Delta$ , sucessivamente.

Mostra-se (56) que

$$\ln L = A - m\lambda s - m \ln \left[ e^{-\lambda \Delta} - 1 \right] - m \ln \left[ 1 - e^{-m\lambda \Delta} \right]$$

onde  $A$  é uma constante, independente de  $\lambda$ ,

$$s = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m t_i n_i ,$$

onde  $n_i$  é a  $i$ -ésima das  $m$  contagens e  $t_i$  o tempo decorrido até o início dessa contagem.

De acordo com a expressão II.38,

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} (\ln L) = n s - \frac{\Delta}{1 - e^{-\lambda \Delta}} + \frac{m \Delta}{e^{-m \lambda \Delta} - 1} = 0 ,$$

que, comparada com II.35, mostra que  $s$  é um estimador de mínima variância de

$$\frac{\Delta}{1 - e^{-\lambda \Delta}} + \frac{m \Delta}{e^{-m \lambda \Delta} - 1}$$

mas não se encontrou o estimador de mínima variância de  $\lambda$  (ou de  $t_{\frac{1}{2}}$ ) como se desejava

### 5.3 Método dos mínimos quadrados

É o método de estimação de parâmetro mais difundido. Fácil de ser apreendido, tem sido utilizado por um grande número de pesquisadores, mesmo com abusos e sem preocuparem com suas restrições (33,92,93).

Seu campo de aplicação maior é nos modelos lineares onde fornece estimadores não tendenciosos, de mínima variância dos parâmetros assim como estimadores, não tendenciosos das variâncias e covariâncias amostrais.

Sua aplicabilidade independe do conhecimento das distribuições.

### 5.3.1 Modelo linear

Imagine-se, por exemplo, o modelo linear em  $\theta$ ,

$$Y = X\theta + e, \quad (\text{II.40})$$

em que  $\theta$  seja a matriz (vector coluna)  $m \times 1$  dos parâmetros  $\theta$  a serem estimados,  $Y$  seja a matriz (vector coluna)  $n \times 1$  das observações,  $X$  seja uma matriz conhecida  $n \times m$  de erros satisfazendo condições

$$E(e) = 0 \quad (\text{II.41})$$

$$V(e) = E(ee') = \sigma^2 I \quad (\text{II.42})$$

em que o apóstrofo significa transposição,  $E(e)$  é uma generalização de II.8 a várias variáveis  $V(e)$ , chamada matriz dispersão, ou variância-covariância, é uma generalização de II.10, II.11 e II.12.

Os modelos que satisfazem a expressão II.42 chamam-se homoscedásticos.

A soma dos quadrados dos erros é o módulo do vetor  $Y-X\theta$ , ou seja,

$$S = (Y-X\theta)'(Y-X\theta) , \quad (\text{II.43})$$

Definem-se os estimadores de  $\theta$  como sendo os que tornam  $S$  mínimo, ou seja, pela expressão

$$\frac{\partial S}{\partial \theta} = 0 \quad (\text{II.44})$$

e, então,

$$X'(Y-X\hat{\theta}) = 0 ,$$

em que  $0$  é a matriz zero e  $\hat{\theta}$  é o vector estimador procurado. Vê-se, logo, que

$$\hat{\theta} = (X'X)^{-1}X'y , \quad (\text{II.45})$$

se  $(X'X)^{-1}$  existir.

Também é conveniente ter-se  $\hat{\theta}$  sob a forma:

$$\hat{\theta} = (X'X)^{-1}X'(X\theta + e) = \theta + (X'X)^{-1}X'e \quad (\text{II.46})$$

A espectação de  $\hat{\theta}$  é, então,

$$E(\hat{\theta}) = \theta + (X'X)^{-1}X'E(e) = \theta . \quad (\text{II.47})$$

$\hat{\theta}$  é, portanto, um estimador não tendencioso de  $\theta$ .

A matriz dispersão  $\hat{\theta}$  é:

$$V(\hat{\theta}) = E \left\{ \left[ \hat{\theta} - E(\hat{\theta}) \right] \left[ \hat{\theta} - E(\hat{\theta}) \right]' \right\} \quad (\text{II.48})$$

$$= E \left\{ (\hat{\theta} - \theta) (\hat{\theta} - \theta)' \right\}$$

$$= E \left\{ (X'X)^{-1} X'e \left[ (X'X)^{-1} X'e \right]' \right\}$$

$$= (X'X)^{-1} E(ee')$$

$$= (X'X)^{-1} \sigma^2 . \quad (\text{II.49})$$

Também  $\sigma^2$  pode ser estimado, através de

$$E \left\{ (Y - X\hat{\theta})' (Y - X\hat{\theta}) \right\} .$$

Utilizando-se as expressões II.40 e II.46 tem-se:

$$\begin{aligned} (Y - X\hat{\theta}) &= (X\theta + e) - X \left[ \theta + (X'X)^{-1} X'e \right] \\ &= \left[ I_n - X(X'X)^{-1} X' \right] e . \end{aligned}$$

Agora  $I_n$  é a matriz identidade  $n \times n$ . A matriz  $X(X'X)^{-1} X'$  também é  $n \times n$ . Então

$$\begin{aligned}
(y - X\hat{\theta})'(y - X\hat{\theta}) &= e' \left[ I_n - X(X'X)^{-1}X' \right]' \left[ I_n - X(X'X)^{-1}X' \right] e = \\
&= e' \left\{ I_n - X(X'X)^{-1}X' - \left[ X(X'X)^{-1}X' \right]' + \right. \\
&\quad \left. + \left[ X(X'X)^{-1}X' \right]' X(X'X)^{-1}X' \right\} e
\end{aligned}$$

Como  $X'X$  é simétrica, também são simétricas  $(X'X)^{-1}$  e  $X'(X'X)^{-1}X$ , o que permite escrever:

$$\begin{aligned}
(y - X\hat{\theta})'(y - X\hat{\theta}) &= e' \left\{ I_n - 2X(X'X)^{-1}X' + X(X'X)^{-1}X'X(X'X)^{-1}X' \right\} e \\
&= e' \left\{ I_n - X(X'X)^{-1}X' \right\} e \\
&= e'Be .
\end{aligned}$$

Então,

$$E \left\{ (y - X\hat{\theta})'(y - X\hat{\theta}) \right\} = E(e'Be) = \sigma^2 \text{tr}B$$

porque, de acordo com II.42, a contribuição dos erros fora da diagonal principal é nula e, na diagonal principal, é  $\sigma^2$ .

Por conseguinte

$$E \left\{ (y - X\hat{\theta})'(y - X\hat{\theta}) \right\} = \sigma^2 \left\{ \text{tr}I_n - \text{tr} \left[ X(X'X)^{-1}X' \right] \right\} .$$

Como a operação multiplicação matricial é comutativa sob o operador  $\text{tr}$ ,

$$\text{tr}\left[X(X'X)^{-1}X'\right] = \text{tr}\left[X'X(X'X)^{-1}\right] = m$$

$$E\left\{(Y-X\hat{\theta})'(Y-X\hat{\theta})\right\} = \sigma^2(n-m) .$$

Então, um estimador não tendencioso de  $\sigma^2$  é

$$s^2 = \frac{1}{n-m} (Y-X\hat{\theta})'(Y-X\hat{\theta}) . \quad (\text{II.50})$$

É também comum o modelo linear no qual as variâncias sejam diferentes, isto é, em vez das expressões II.40, II.41 e II.42 escrevem-se

$$Y = X\theta + e \quad (\text{II.51})$$

$$E(e) = 0 \quad (\text{II.52})$$

$$V(e) = E(ee') = \sigma^2 V \quad (\text{II.53})$$

em que  $V$  é conhecida, positiva definida, e  $Y$ ,  $X$ ,  $\theta$  e  $e$  são as matrizes descritas antes.

Fazendo a transformação

$$Z = TY = TX\theta + Te , \quad (\text{II.54})$$

então,

$$E(Z) = E(TV) = TE(Y) = TX\theta$$

$$E\left\{(Te)(Te)'\right\} = E(Tee'T')$$

$$= TE(ee')T'$$

$$= \sigma^2 TVT' .$$

Como  $V$  é positiva definida,  $T$  poderá ser escolhido de maneira que

$$E\left\{(Te)(Te)'\right\} = \sigma^2 I ,$$

ou seja,

$$TVT = I$$

$$V = T^{-1}(T')^{-1} = (T'T)^{-1}$$

ou, então,

$$V^{-1} = T'T . \quad (\text{II.55})$$

O problema é análogo ao anterior (homoscedástico) mas, agora, deve-se minimizar

$$S = (TY - TX\theta)'(TY - TX\theta)$$

$$S = (Y - X\theta)' T'T(Y - X\theta) , \quad (\text{II.56})$$

uma forma quadrática.

Fazendo

$$\frac{\partial S}{\partial \theta} = 0 \quad (\text{II.57})$$

tem-se:

$$(TX)'TX\hat{\theta} = (TX)'TY .$$

Tirando o valor de  $\hat{\theta}$  e substituindo o valor de  $T'T$  pelo dado pela expressão II.55 virá:

$$\hat{\theta} = (X'V^{-1}X)^{-1}X'V^{-1}y . \quad (\text{II.58})$$

Também é conveniente ter-se  $\hat{\theta}$  sob a forma

$$\hat{\theta} = (X'V^{-1}X)^{-1}X'V^{-1}(X\theta + e) = \theta + (X'V^{-1}X)^{-1}X'V^{-1}e \quad (\text{II.59})$$

donde se calcula a expectativa de  $\hat{\theta}$  mais facilmente. Com efeito,

$$E(\hat{\theta}) = \theta + (X'V^{-1}X)^{-1}X'V^{-1}E(e) = \theta \quad (\text{II.60})$$

e  $\hat{\theta}$ , ainda neste caso, é um estimador não tendencioso de  $\theta$ .

A dispersão de  $\hat{\theta}$  é

$$V(\hat{\theta}) = E \left\{ (\hat{\theta} - \theta) (\hat{\theta} - \theta)' \right\} = (X' V^{-1} X)^{-1} \sigma^2, \quad (\text{II.61})$$

enquanto que

$$E \left\{ (y - X\hat{\theta})' V^{-1} (y - X\hat{\theta}) \right\} = (n-m) \sigma^2 \quad (\text{II.62})$$

e, portanto,

$$s^2 = \frac{1}{n-m} (y - X\hat{\theta})' V^{-1} (y - X\hat{\theta}) \quad (\text{II.63})$$

é um estimador não tendencioso de  $\sigma^2$ . Neste caso tem-se o método dos mínimos quadrados ponderados. Os elementos da matriz  $V^{-1}$  são os pesos.

### 5.3.2. Modelos não lineares

Outra aplicação muito importante do método dos mínimos quadrados se dá com funções não lineares (16, 84, 100, 103). Seja a função

$$z = f(x_1, x_2, \dots, x_k; \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m) \quad (\text{II.64})$$

não linear em  $\alpha_j$  que deva ser ajustada a um conjunto de  $n$  observações  $(z, x_{1i}, x_{2i}, \dots, x_{ki})$  onde  $i = 1, 2, \dots, n$ , com  $n > m$ .

Supondo-se dada a estimativa prévia  $\alpha_j$ , de cada  $\alpha_j$  procura-se então o termo de correção  $\theta_j$  para cada  $j$ .

$$\alpha_j = \alpha_j + \theta_j \quad j = 1, 2, \dots, m \quad (\text{II.65})$$

Tomando-se somente os dois primeiros termos da série de Taylor de  $f$  pode-se escrever

$$z_i \approx f(x_{1i}, x_{2i}, \dots, x_{ki}; a_1, a_2, \dots, a_m) + \sum_{j=1}^m \frac{\partial f_i(a)}{\partial \alpha_j} \theta_j + e_i$$

em que  $\frac{\partial f_i(a)}{\partial \alpha_j}$  representa a derivada parcial de  $f$  com relação a  $\alpha_j$ , tomada no ponto experimental  $i$  com  $\alpha_j = a_j$ .

Se forem feitas as mudanças de variáveis,

$$Y_i = z_i - f(x_{1i}, x_{2i}, \dots, x_{ki}; a_1, a_2, \dots, a_m)$$

$$\frac{\partial f_i(a)}{\partial \alpha} = X_{ij}$$

poderão ser consideradas as matrizes

$Y$  dos  $Y_i$  (vetor coluna)  $n \times 1$   
 $X$  dos  $X_{ij}$  (matriz)  $n \times m$   
 $\theta$  dos  $\theta_j$  (vetor coluna)  $m \times 1$   
 $e$  dos  $e_i$  (vetor coluna)  $n \times 1$

e, então,

$$Y = X\theta + e$$

Ademais, se

$$E(e) = 0$$

$$V(e) = E(ee') = \sigma^2 V,$$

o sistema de equações será inteiramente análogo ao dado por II.51, II.52 e II.53.

Encontrada a estimativa  $\hat{\theta}$ , dos  $\theta_j$ 's, corrige-se cada uma das estimativas iniciais,  $a_j$ 's, de acordo com II.65 e repete-se todo o ciclo até que se atinja a convergência, segundo um critério pré-determinado.

Lembram MOORE e ZEIGLER<sup>84</sup> que este método, devido a Gauss, "is not a panacea for all least squares ills". Às vezes nem converge.

Obtida a convergência, pode-se assegurar que os mínimos quadrados, neste caso, são os melhores estimadores lineares não tendenciosos dos  $\alpha_j$  (teorema de Gauss-Markoff), isto devido às propriedades de  $\hat{\theta}$ .

Restam algumas palavras sobre  $V$ , matriz dispersão de  $e$ , definida por II.53. Em alguns casos, ela pode ser dada mas, via de regra, tem de ser estimada. Uma das maneiras de fazê-lo é utilizar também um processo iterativo. Neste caso seus elementos são inicialmente postos iguais a 1. Calculados os parâmetros, calculam-se os desvios e as variâncias experimentais com um pequeno número de dados contíguos por algum método de alisamento. Essa variância é utilizada para o próximo ciclo da iteração (52).

Outro processo para o cálculo de  $V$ , também aproximado, é o seguinte. Seja  $g(x_i)$  uma função da variável aleatória  $x_i$ , de média  $\theta_i$ , com  $i = 1, 2, \dots, m$ . Dando

um acréscimo  $\Delta x_i$  a  $x_i$ , se  $g$  for diferenciável no ponto  $\theta_i$  tem-se (69)

$$\Delta g = \sum_{i=1}^m \frac{\partial g(\theta_i)}{\partial x_i} \Delta x_i + o(\Delta x)^2$$

Tomando a expectativa de ambos os membros

$$E(\Delta g) = 0$$

porque, para amostras grandes,  $E[(\Delta x)^2]$  é, pelo menos, uma ordem de grandeza inferior e

$$E(\Delta x_i) = 0$$

A média de  $g$  é  $g(\theta_i)$  e

$$\begin{aligned} \text{varg} &= E \left[ \sum \left( \frac{\partial g(\theta_i)}{\partial x_i} \Delta x_i \right)^2 \right] \\ &= \sum_{i,j=1}^k \frac{\partial g(\theta_i)}{\partial x_i} \frac{\partial g(\theta_j)}{\partial x_j} \text{cov}(x_i, x_j) \end{aligned}$$

(II.66)

Analogamente, se  $g$  e  $h$  forem duas funções das variáveis aleatórias  $x_i$ ,

$$\text{cov}(g, h) = \sum_{i, j=1}^m \frac{\partial g(\theta_i)}{\partial x_i} \frac{\partial h(\theta_j)}{\partial x_j} \text{cov}(x_i, x_j) .$$

Aplicando-se a expressão II.66 à função  $z$ , definida em II.64, obtêm-se:

$$\text{var}z = \sum_{i, j=1}^m \frac{\partial f(a)}{\partial \alpha_i} \frac{\partial f(a)}{\partial \alpha_j} \text{cov}(\alpha_i, \alpha_j) .$$

(II.67)

Mas, de acordo com II.65 e II.61, 62 e 63

$$\text{cov}(\alpha_i, \alpha_j) = \text{cov}(\theta_i, \theta_j) = \sigma^2 \left[ (X' V^{-1} X)^{-1} \right]_{ij} = \sigma^2 C_{ij}$$

(II.68)

ou então

$$s_z^2 = s^2 \sum_{i, j=1}^m \frac{\partial f(a)}{\partial \alpha_i} \frac{\partial f(a)}{\partial \alpha_j} C_{ij} \quad (\text{II.69})$$

Finalmente, a propósito de modelos não lineares, é necessário que se lembre que existe um método poderosíssimo devido a Deming e bem descrito e comentado por MANDEL<sup>80</sup>. Não será repetido aqui pela sua extensão e para não desfigurar um excelente trabalho executado no Brasil (102), que será descrito no Capítulo IV.

### 5.3.3 Distribuição de $s^2$ e de $\hat{\theta}_j$

Até este ponto não se fez qualquer restrição sobre as distribuições das variáveis aleatórias envolvidas. Se essas distribuições forem normais,  $s^2$  terá distribuição de  $\chi^2$  sobre  $n-k$  graus de liberdade e, como

$$\sigma(\hat{\theta}_j) = \sigma\sqrt{C_{jj}} \quad (\text{II.70})$$

pela expressão II.68 então,  $(\hat{\theta}_j - \theta) / \sqrt{s^2 C_{jj}}$  é uma variável reduzida. Agora,

$$t_j = \frac{\hat{\theta}_j - \theta}{\sqrt{s^2 C_{jj}}} \quad (\text{II.71})$$

tem distribuição de  $t$  de Student, também com  $v = n-k$  graus de liberdade.

Se as distribuições das variáveis aleatórias em questão não forem normais, ainda, devido ao teorema do limite central (22), para grandes valores de  $n$ ,  $s^2$  seria distribuído aproximadamente como  $\chi^2$  sobre  $n-m$  graus de liberdade e  $t_j$  teria distribuição próxima da de  $t$  Student com  $n-m$  graus de liberdade.

### 5.3.4 Aplicações

São inúmeros os casos da aplicação dos mínimos quadrados, lineares ou não, com sucesso. MOORE e ZEIGLER<sup>84</sup> citam os seguintes casos:

$$y = \sum_{j=1}^6 a_j \exp \left\{ - \lambda_j t \right\} ,$$

sendo determinados os parâmetros  $a_j$  e  $\lambda_j$ ;

$$y = \sum_{j=1}^k A_j J_0(\alpha_j x) ,$$

uma soma de funções de Bessel de ordem zero com parâmetros  $A_j$  e  $\alpha_j$ ;

$$y = \frac{x_1 e_1 + e_2 k}{x_1 + k} x_2$$

com parâmetros  $e_1$ ,  $e_2$  e  $k$ ;

$$y = \frac{1}{1 - Ax}$$

e

$$y = \sum_{j=1}^k \frac{A_j}{\sigma_j \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ - \frac{1}{2} \frac{(x - \mu_j)^2}{\sigma_j^2} \right\} ,$$

soma de gaussianas com parâmetros  $A_j$ ,  $\sigma_j$  e  $\mu_j$ .

PUTNAN et alii<sup>100</sup> ajustaram, com sucesso,

$$y = y_0 \exp \left\{ - \left( \frac{x-x_0}{\omega_0/2\sqrt{\ln 2}} \right)^2 \right\} \left( 1 + \alpha_1 (x-x_0)^4 + \alpha_2 (x-x_0)^{12} \right) .$$

a fotopicos de espectros de gamas obtidos com detectores de NaI(Tl) e analisadores multicanais.

Acrescentar-se-ã a estas aplicações o alisamento de dados experimentais. Difere um pouco dos exemplos citados, como se verá a seguir.

O alisamento de curvas é uma técnica corrente em desenho. O desenhista, à mão livre, com curva francesa ou com régua flexível, escolhe, a olho, a curva que lhe parece ser mais conveniente ao conjunto de pontos.

Se os dados são numéricos, às vezes, é mais fácil a utilização de algum método baseado em médias - e há inúmeros deles. A média volante, por exemplo, consiste em substituir-se o  $i$ -ésimo dado pela média do conjunto arbitrário de  $m$  pontos antes dele e  $m$  depois. É facilmente calculável em pontos intermediários por uma fórmula de recorrência. Assim, se os dados forem  $x_i$

$$\bar{x}_i = \frac{1}{2m+1} \sum_{j=-m}^m x_{i+j}$$

$$\bar{x}_{i+1} = \bar{x}_i + \frac{x_{i+m+1} - x_{i-m}}{2m+1}$$

Um pouco mais engenhoso é ajustar-se um polinômio (69) de grau arbitrário ( $< 2m$ ) aos  $2m+1$  pontos. Neste caso, se o polinômio for  $P(t)$

$$x_{i+t} = P(t) = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + \dots + a_p t^p \quad (\text{II.72})$$

Os pontos da curva são próximos (têm aproximadamente a mesma variância) e, de qualquer maneira, o ajuste é aproximado. Por isso, sempre se utiliza o método de mínimos quadrados.

A expressão II.40 se torna

$$x_{i+t} = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + \dots + a_p t^p + e^t,$$

enquanto que II.43 se transforma em

$$S = \sum_{t=-m}^{t=m} (x_{i+t} - a_0 - a_1 t - \dots - a_p t^p)^2,$$

que dá

$$\frac{\partial S}{\partial a_j} = 2 \sum_{t=-m}^m (-t^j) (x_{i+t} - a_0 - a_1 t - \dots - a_p t^p),$$

ou seja, simplificando a notação de somatório

$$\sum t^j x_t - a_0 \sum t^j - a_1 \sum t^{j+1} - \dots - a_p \sum t^{p+j} = 0,$$

conjunto de  $p+1$  equações do qual se podem tirar os valores dos  $a_j$ .

Na realidade, basta que se calcule  $a_0$  porque, pondo-se  $t=0$  na expressão II.72, obtem-se que o valor procurado  $x_i$  é igual a  $a_0$ .

Os valores de  $a_0$  têm sido tabelados por alguns autores, como KENDALL<sup>69</sup>. Para isso utilizam-se da particularidade de que as soluções podem ser escritas sob a forma

$$a_0 = \frac{1}{k} \left( k_m x_{-m} + k_{m+1} x_{-m+1} + \dots + k_0 x_0 + k_1 x_1 + \dots + k_m x_m \right)$$

e representam-nas por

$$\frac{1}{k} \left[ k_m, k_{m+1}, \dots, k_0 \right] \quad (\text{II.73})$$

Se houver um número ímpar de termos,  $k_0$ , o termo central será representado em tipo diferente:

$$\frac{1}{k} \left[ k_m, k_{m+1}, \dots, k_0 \right]$$

NIFENECKER e PERRIN<sup>89</sup> descreveram um método muito interessante de alisamento de curvas tirando partido das propriedades estatísticas do ruído.

MOUGEL<sup>85</sup> e CLARK<sup>18</sup> fizeram estudos de alisamento visando aplicações físicas.

## 5.3.5 Comentários finais

É comum a utilização do método dos mínimos quadrados na resolução de problemas lineares dos quais se desconhece o número exato de componentes, ou seja, ignora-se quais devam ser os vectores da matriz  $X$ .

Diante disso  $X$  costuma ser sub-especificado ou super-especificado. Para se estudar o efeito desses erros reconsiderem-se as equações II.51, 52 e 53 mas com  $X$  e  $\theta$  assim particionados (94):

$$X = \begin{bmatrix} X_1 & X_2 \end{bmatrix}$$

$$\theta = \begin{bmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \end{bmatrix},$$

agora com as sub-matrizes  $X_1$  ( $n \times r$ ),  $X_2$  ( $n \times (m-r)$ ),  $\theta_1$  ( $1 \times r$ ) e  $\theta_2$  ( $1 \times (m-r)$ ).

A expressão II.46 se transformará em

$$\hat{\theta} = (X'V^{-1}X)^{-1} X'V^{-1}(X_1\theta_1 + X_2\theta_2 + e),$$

enquanto que a expectativa de  $\hat{\theta}$  será:

$$E(\hat{\theta}) = (X'V^{-1}X)^{-1} X'V^{-1}(X_1\theta_1 + X_2\theta_2).$$

Se  $X_1$  e  $\theta_1$ , somente, representarem completamente o sistema,  $\theta_2$  será nulo e

$$E(\hat{\theta}_1) = \theta_1 ,$$

isto é,  $\hat{\theta}$  será um estimador não tendencioso de  $\theta_1$ .

Se, ao contrário,  $X$  corresponda ao modelo adequado for utilizado o modelo insuficiente com  $X_1$  e  $\theta_1$  a mesma expressão mostra que  $\hat{\theta}$  é um estimador tendencioso de  $\theta$ .

PASTERNAK e LIUZZI (op. cit.) estudaram o assunto com algum detalhe e mostraram que a variância de qualquer parâmetro estimado é inversamente proporcional à soma dos quadrados dos resíduos normalizada obtida pelo ajuste pelos mínimos quadrados de um modelo em que tal componente seja considerada variável independente e, as outras variáveis, independentes. Assim, a inclusão de componentes estranhas no conjunto aumentaria a variância do parâmetro estimado.

Nunca é demais lembrar-se que o método dos mínimos quadrados somente merece inteira confiança no caso de modelos lineares nos parâmetros a serem estimados. Fora disso é simplesmente um método aproximado - até a minimização podendo oferecer problemas (74,82).

Além disso é necessário que se observe o tipo de relações entre as variáveis (69). Numa relação funcional, caso comum das leis físicas as variáveis se relacionam não aleatoriamente, mas através de expressões matemáticas como

$$PV = \text{const} = K$$

Como  $P$  e  $V$  são determinados experimentalmente, seus erros, em geral, são variáveis aleatórias.

A relação estrutural, de interesse na Estatística, é a que relaciona as variáveis aleatórias.

#### 5.4 Estimação por intervalo

É também uma parte da Estatística, tão importante quanto controvertida. Repousa na teoria das probabilidades, um dos assuntos que não pôde ser visto neste trabalho.

Limitar-se-á este estudo aos chamados intervalos de confiança de alguns parâmetros importantes (76).

Imagine-se, por exemplo, uma população normal, com  $\mu$  e  $\sigma$  desconhecidos. Dispõe-se de uma amostra de valores observados  $(x_1, x_2, \dots, x_n)$  e pretende-se estabelecer um intervalo de confiança para a média.

Já se disse que (II.24)

$$z = \frac{\bar{x} - \mu}{\sigma / \sqrt{n}}, \quad (\text{II.74})$$

é a variável normal reduzida. Já se viu, também, que  $vs^2/\sigma^2$  tem distribuição de  $\chi^2$  com  $v$  graus de liberdade. Então,

$$t = \frac{z\sigma}{s} = \frac{\bar{x} - \mu}{s/\sqrt{n}} = \frac{u}{\sqrt{\chi^2/v}}, \quad (\text{II.75})$$

tem a distribuição de Student com  $v=n-1$  graus de liberdade (porque um  $\bar{x}$  é gasto no cálculo de  $\bar{x}$ ).

Se  $t_\alpha$  for o valor de  $t$ , correspondente a  $\alpha$ , com  $n-1$  graus de liberdade,

$$P\left(-t_\alpha < \frac{\bar{x}-\mu}{s/\sqrt{n}} < t_\alpha\right) = 1-\alpha,$$

isto é, há uma probabilidade de  $1-\alpha$  de que  $t$  se encontre entre  $-t_\alpha$  e  $+t_\alpha$ .

A dupla desigualdade dentro dos parênteses pode, também, ser posta sob a forma:

$$\bar{x} - \frac{t_\alpha s}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{x} + \frac{t_\alpha s}{\sqrt{n}}.$$

Portanto,

$$P\left(\bar{x} - \frac{t_\alpha s}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{x} + \frac{t_\alpha s}{\sqrt{n}}\right) = 1-\alpha,$$

ou seja, há uma probabilidade de  $1-\alpha$  de que as variáveis

$\bar{x} \pm \frac{t_\alpha s}{\sqrt{n}}$  se encontrem no intervalo de largura  $\frac{2 t_\alpha s}{\sqrt{n}}$ ,

onde  $\mu$  se encontra.

O intervalo  $\bar{x} - \frac{t_\alpha s}{\sqrt{n}}, \bar{x} + \frac{t_\alpha s}{\sqrt{n}}$  é um intervalo

de confiança para  $\mu$ . Seus limites são os limites de confiança para  $\mu$  correspondentes ao coeficiente de segurança de  $1-\alpha$ . O parâmetro  $\alpha$  chama-se nível de confiança.

Evidentemente  $\alpha$  será a probabilidade de se

fazer uma afirmação falsa ao dizer-se que  $\mu$  esteja no intervalo de confiança.

Se  $\sigma$  for conhecido, caso raro, dado  $z$  por II.74, escolhe-se o nível  $\alpha$  e procura-se  $z_\alpha$ , o valor da abcissa a ele correspondente. Assim,

$$P\left(-z_\alpha < \frac{\bar{x} - \mu}{\sigma/\sqrt{n}} < z_\alpha\right) = 1 - \alpha,$$

ou então, como no caso anterior,

$$P\left(\bar{x} - \frac{z_\alpha \sigma}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{x} + \frac{z_\alpha \sigma}{\sqrt{n}}\right) = 1 - \alpha.$$

No caso da variância, ainda de uma amostra aleatória de tamanho  $n$  extraída de uma população normal de  $\mu$  e  $\sigma$  desconhecidos, sabe-se que  $(n-1)s^2/\sigma^2$  tem distribuição de  $\chi^2$  com  $v=n-1$  graus de liberdade. Observe-se primeiramente que  $\chi^2$  é uma distribuição assimétrica. Por isso, escolhido o nível de significância  $\alpha$  é conveniente que se considerem as duas caudas separadamente,  $\frac{\alpha}{2}$  para cada uma, sempre com  $n-1$  graus de liberdade. Se os valores forem  $\chi_I^2$  e  $\chi_S^2$

$$P\left[\chi_I^2 < \frac{(n-1)s^2}{\sigma^2} < \chi_S^2\right] = 1 - \alpha$$

ou

$$P\left[\frac{(n-1)s^2}{\chi_S^2} < \sigma^2 < \frac{(n-1)s^2}{\chi_I^2}\right] = 1 - \alpha.$$

Frequentemente, utilizam-se os níveis  $p$  em porcentagem, ou seja,

$$\alpha = p/100 .$$

Se  $v$  for grande, o problema será, de novo, simplificado, porque a distribuição será aproximadamente normal.

## 6. TESTES DE HIPÓTESE

Seria extremamente ocioso o estudo mais ou menos extensivo de testes de hipóteses. Quase nada será de utilidade na análise de espectros. Por outro lado KENDALL<sup>69</sup>, LOURENÇO FILHO<sup>76</sup>, CRAMER<sup>22</sup> têm capítulos interessantes sobre o assunto.

Seja, por exemplo, uma análise de um espectro na qual se encontrou um certo teor de um dado nuclídeo mas que esse teor tenha sido tão baixo que se queira decidir se realmente tal nuclídeo foi detectado ou se

não foi detectado, conhecendo-se sua função de distribuição.

Podem-se fazer, neste exemplo, algumas observações. Assim, tal como foi posta, a hipótese detectado é uma hipótese simples. Em qualquer outro caso, como referindo-se a mais de um nuclídeo ou quando algum parâmetro não for completamente especificado, ela será composta. Vê-se, também que há uma hipótese básica  $H_0$  (não detectado) e uma hipótese alternativa  $H_1$  (detectado), sendo sempre necessário indicar-se explicitamente qual é uma e qual é outra, já que aceitar uma qualquer delas significa rejeitar a outra.

Diante das hipóteses  $H_0$  e  $H_1$  o conjunto  $S$  de todas as observações será constituído de dois sub-conjuntos  $S_0$  e  $S_1$  tais que, se o resultado estiver em  $S_1$  a hipótese básica será rejeitada. Esta região  $S_1$  chama-se região crítica e  $S_0$  chama-se região de aceitação. É claro que as expressões aceitação e rejeição não devem ser encaradas de maneira absoluta. O que se deseja é que seja pequena a probabilidade de cometer algum erro, ou seja,

$$P(x \in S_1 | H_0) = \alpha$$

em que  $x$  é um ponto observação e  $\alpha$  é uma constante pre-estabelecida, chamada nível de significância do teste.

Se o ponto  $x$  se encontrar em  $S_1$ , diz-se que se cometeu um erro Tipo I (erro de primeira espécie). No caso de espectro se dirá que o nuclídeo não foi detectado quando, de fato, foi.

Para a hipótese alternativa, quer-se que

$$P(x \in S_0 | H_1) = \beta . . .$$

Neste caso se  $x \in S_0$  comete-se o erro do Ti-  
po II (de segunda espécie) aceitando-se que o nuclídeo  
tenha sido detectado quando, na realidade, ele não foi de-  
tectado.

Chama-se poder de um teste  $H_0$ , com relação  
ao teste alternativo  $H_1$ , a

$$\pi = P(x \in S_0 | H_1) = 1 - \beta .$$

Seja, por exemplo,  $\bar{x}$  a média de uma amo-  
stragem de população gaussiana de variância  $\sigma$ , não conhe-  
cida. Seja também

$$H_0 : \mu = 0$$

De acordo com a expressão II.75 pode-se estabelecer, com  
base na distribuição de  $t$  de Student com  $n-1$  graus de  
liberdade, um valor  $t_\alpha$  tal que (25)

$$P(\bar{x} > L | H_0) = \alpha . \quad (\text{II.76})$$

Se  $\bar{x} = 0$ ,  $L = L_c$  será chamado limite crítico.

Se  $x < L$  será o caso não-detectado. O limi-  
te crítico de  $x$  será

$$L_c = \bar{x} + \frac{t_\alpha \sigma}{\sqrt{n}} \quad (\text{II.77})$$

Se  $x > L_c$ , detectado.

Outra aplicação importante do teste de hipóteses se dá com  $\chi^2$  no ajuste de curvas. Neste caso a hipótese  $H_0$  é de que a variância da amostra  $s^2$  não é significativamente maior do que a variância da população. Deseja-se determinar a constante

$$c > 1$$

tal que

$$P\left(\frac{s^2}{\sigma^2} > c \mid H_0\right) = \alpha, \quad (\text{II.78})$$

ou seja, que a probabilidade de  $s^2 > c\sigma^2$  tenha um valor pequeno  $\alpha$ . A hipótese  $H_0$  é de que a variância da amostra não seja significativamente maior do que a da população.

Como

$$P(\chi^2 > \chi^2_{1-\alpha}) = \alpha \quad (\text{II.79})$$

e como  $s^2/\sigma^2$  tem distribuição de  $\chi^2/v$ , a expressão II.17 se transforma em

$$P\left(\frac{s^2}{\sigma^2} > \frac{\chi^2_{1-\alpha}}{v} \mid H_0\right) = 0.$$

Então, a região crítica, no nível de significância  $\alpha$ , é definida por

$$\frac{s^2}{\sigma^2} > \frac{\chi^2_{1-\alpha}}{v}.$$

Finalmente, pode-se citar mais um tipo de teste de hipótese que está tomando corpo com o advento dos grandes computadores. Trata-se, em geral, de testar a adequação de um modelo estatístico fazendo que o computador gere grande número de dados aleatórios como se eles proviesses de amostragem real. Os dados, neste caso, isentos de erros sistemáticos, são analisados conforme o modelo testado. Todos os parâmetros podem ser estudados.

Uma variante deste método consiste na repetição real das amostragens de população conhecida.

Uma segunda variante consiste na repetição da amostragem de uma população desconhecida um grande número de vezes.

Cada um desses métodos sofre de alguns problemas. O primeiro sofre da dificuldade de geração de números aleatórios nas diversas distribuições. As variantes, além de não eliminarem erros sistemáticos, ora não dão informações corretas sobre as variâncias, ora nada esclarecem sobre os valores dos parâmetros.

CAPÍTULO III

DETECÇÃO E MEDIDA DA RADIOATIVIDADE

## 1. INTRODUÇÃO

Os métodos utilizados na detecção das radiações se baseiam na interação destas com a matéria. Os raios-X foram descobertos porque tornaram fluorescente uma película de platinocianeto de bário e a radioatividade natural foi descoberta pelos seus efeitos em chapas fotográficas e na condutividade elétrica dos gases.

As partículas que interagem mais eficientemente com a matéria são as carregadas, como a partícula- $\alpha$ , a partícula- $\beta$ , o próton e outras. Essa interação se deve exatamente ao efeito de suas cargas sobre as cargas elétricas do meio, causando excitações e ionizações moleculares. Nota-se que houve excitação quando a molécula excitada volta ao estado fundamental produzindo luz, por

exemplo, ou mais ionização. Nota-se a ionização pelo movimento de cargas num campo elétrico ou magnético.

A interação de partículas não carregadas com a matéria já segue um esquema um pouco diferente. Os gamas ou os raios-X, após atravessar vários centímetros de matéria sem provocar a mínima excitação ou ionização, acabarão sofrendo uma colisão com algum átomo de hidrogênio, de oxigênio ou de ferro, por exemplo, na qual perde rão toda a sua energia, ou parte dela. A parte da energia transferida se manifestará como no caso das partículas carregadas.

A perda de energia das partículas carregadas é praticamente contínua ao longo da trajetória enquanto que no caso das partículas não carregadas, sejam elas gamas ou nêutrons, a perda se faz aos grandes saltos.

Se o material for transparente à luminescência produzida pela volta ao estado fundamental, a luz poderá ser detectada com uma ou mais válvulas foto-multiplicadoras ou qualquer outro sistema.

Se o material for mau condutor, o aparecimento de cargas elétricas livres irá aumentar-lhe a condutividade. A descarga observada num campo elétrico poderá permitir a detecção da partícula.

Sabe-se que a taxa de perda de energia de uma partícula carregada num meio homogêneo é dada aproximadamente pela expressão (39):

$$-\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{4\pi e^4 Z^2}{m_0 V^2} NZ \left[ \ln \frac{2m_0 V^2}{I} - \ln(1-\beta^2) - \beta^2 \right],$$

(III.1)

em que  $N$  é o número de átomos de número atômico  $Z$  por unidade de volume,  $ze$  é a carga elétrica da partícula incidente  $V = \beta c$  sua velocidade ( $c$  é a velocidade da luz) e  $m_0$  a massa de repouso do elétron.  $I$  é um potencial médio de excitação e ionização que pode ser expresso, aproximadamente, por

$$I = kZ ,$$

sendo  $k$  uma constante.

A fórmula III.1 sofre de uma série de restrições, mas se aplica, dentro de limites bastante amplos, com uma aproximação razoável. Seus méritos principais são dar as características gerais da taxa de perda de energia e, até, através de integração, o alcance da partícula incidente.

Para partículas- $\alpha$  pode-se utilizar a fórmula empírica do alcance no ar a 15°C e 760mm de Hg:

$$\bar{R}(cm) = 0,318 E^{3/2} \quad 3 < E < 7 cm \quad (III.2)$$

em que  $E$  é dado em MeV (67).

Para betas há também uma série de fórmulas empíricas, como as de Katz e Penfold (apud EVANS<sup>39</sup>)

$$R(mg/cm^2) = 412 E^{1,265-0,0954 \ln T_0} \quad 0,01 < E < 3 MeV \quad (III.3)$$

$$R(mg/cm^2) = 530E - 106 \quad 1 < E < 20 MeV \quad (III.4)$$

ainda com  $E$  em  $MeV$ .

Uma restrição importante da expressão III.1 é que não leva em conta a interação da onda eletromagnética associada à partícula incidente com o campo coulombiano do alvo dando uma probabilidade finita de emitir um fóton. Essa emissão de radiação eletromagnética, que se chama "Bremsstrahlung", ocorre mais intensamente no caso de elétrons (betas) de altas energias. A relação entre as perdas específicas por este tipo de interação e por ionização é, aproximadamente, dada por

$$\frac{\left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_{rad}}{\left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_{ioniz}} = \frac{EZ}{800} \quad (\text{III.5})$$

em que  $E$  é a energia do elétron em  $MeV$  e  $Z$  o número atômico do absorvente.

Os raios- $\gamma$  perdem energia através de três mecanismos principais:

Efeito fotoelétrico,  
Efeito Compton e  
Produção de pares.

Por efeito fotoelétrico entende-se um tipo de interação em que o gama é totalmente absorvido por um átomo à custa de um elétron atômico que leva uma energia cinética igual à diferença entre a energia do gama e a energia de ionização daquele elétron.

A energias muito baixas, a secção de choque para o efeito fotoelétrico é grande e fortemente independente da estrutura atômica. Para energias grandes

com relação da energia de ligação de camada K.

A energias bem maiores do que a energia de ligação dos elétrons K (67), porém, suficientemente pequenas para as correções relativísticas sejam desprezíveis, a secção de choque pode ser expressa por

$$\sigma^{\tau} \approx 4\sqrt{2}\phi_0 \alpha^4 Z^5 \epsilon^{-7/2} \text{ cm}^2/\text{átomo}$$

em que

$$\phi_0 = \frac{8\pi}{3} r_0^2 = 6,65 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^2,$$

$$\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc} = \frac{1}{137} \quad (\text{constante da estrutura fina}) \quad e$$

$$r_0 = \frac{e^2}{m_0 c^2} = 2,818 \cdot 10^{-13} \text{ cm} \quad (\text{raio clássico do elétron}).$$

Z é o número atômico do material absorvente e  $\epsilon$  é a energia do fóton em unidades de  $m_0 c^2$  (energia de repouso do elétron).

Entende-se por efeito Compton o tipo de interação de gamas com a matéria, segundo o qual o gama interage com elétrons atômicos numa colisão inelástica.

Como efeito Compton, em geral, domina todos os outros em energias compreendidas aproximadamente entre 0,5 e 5 MeV e, nesta faixa, a energia de ligação dos elétrons atômicos é desprezível com relação à energia do gama, o estudo mecânico do processo em geral é feito considerando-se o elétron livre e em repouso. Em

conclusão, se obtém para energia do gama emergente:

$$E' = \frac{m_0 c^2}{1 - \cos\theta + \left(\frac{1}{\epsilon}\right)} \quad (\text{III.6})$$

sendo, agora,  $\theta$  o ângulo da direção do gama emergente com a do incidente.

É fácil ver-se que o menor valor de  $E'$  corresponde a  $\theta = \pi$  :

$$E'(\text{min}) = \frac{m_0 c^2}{2 + 1/\epsilon} \quad (\text{III.7})$$

A secção de choque para este tipo de colisão se baseia na equação de Klein-Nishina e é dada por

$$e^{\sigma} = 2\pi r_0^2 \left\{ \frac{1+\epsilon}{\epsilon^2} \left[ \frac{2(1+\epsilon)}{1+2\epsilon} - \frac{1}{\epsilon} \ln(1+2\epsilon) \right] + \frac{1}{2\epsilon} \ln(1+2\epsilon) - \frac{1+3\epsilon}{(1+2\epsilon)^2} \right\} (\text{cm}^2/\text{elêtron}) .$$

Finalmente, a radiação eletromagnética pode ser absorvida através do mecanismo chamado produção de pares. Neste caso o fóton desaparece no campo elétrico de um núcleo ou de outro elétron e surge, em seu lugar, um par de elétrons.

A secção de choque é uma função complicada de  $E$  e de  $Z$ , mas, é zero se  $E < 2m_0 c^2$ .

É interessante observar-se que o elétron positivo produzido tem propriedades bastante semelhantes às dos elétrons negativos mas, após perder sua energia cinética quase sempre encontra um elétron negativo com o qual forma o chamado par positrônio. Esse par tem meia-vida de aproximadamente  $10^{-10}$  s desintegrando - se, então, em um par de gamas de 0,511 MeV (fótons de aniquilação).

## 2. DETECÇÃO

Como já se viu, sejam as partículas originais carregadas ou não, de sua interação com a matéria provêm frequentemente partículas secundárias carregadas. Quando as partículas secundárias forem sem carga elas acabarão, ainda que indiretamente, produzindo partículas carregadas. Como efeito global obtêm-se excitação e ionização causadas pelas partículas carregadas.

A ionização é o fundamento da maioria dos sistemas de detecção e de medida da energia das partí-

culas, como eletroscópios, eletrômetros, câmaras de ionização, contadores proporcionais, contadores Geiger-Müller, câmaras de Wilson, câmaras de bolhas, emulsões nucleares detectores de Si e inúmeros outros. Nenhum deles será descrito neste trabalho que tal não comporta. Encontram-se apanhados gerais em KAPLAN<sup>67</sup> e FRIDLANDER<sup>44</sup> e excelentes revisões em SIEGBAHN<sup>109</sup>, BLANC<sup>9</sup> e DEMERS<sup>27</sup>.

Interessam entretanto os detectores de cintilação de NaI(Tl) e os detectores de Ge(Li).

Tanto os detectores de NaI(Tl) como os de Ge(Li) (assim como outros) produzem sinais que são proporcionais à energia da partícula incidente (exceto quanto a perdas casuais como em partículas sem carga, etc.), o que os indica ao uso em espectrometria. Como esses sinais terão que ser amplificados eletronicamente o comportamento dinâmico deve ser bem conhecido para que suas características boas sejam plenamente aproveitadas e que os efeitos das máis sejam diminuídos. Vários dos conceitos que se seguem aplicam-se, não somente aos detectores, mas, também, ao equipamento eletrônico associado. Alguns são, de fato, mais adequados a equipamento eletrônico.

Taxa de contagem é o número de pulsos de um detector ou de um sistema eletrônico por unidade de tempo.

Todos os detectores e todos os sistemas eletrônicos produzem pulsos espúrios (radioatividade das paredes ou do próprio material detector, efeito termoiônico etc.). Ruído de fundo (background) é a parcela da taxa de contagem diferente da que se tenciona contar.

Taxa de contagem líquida é a taxa de contagem corrigida do ruído de fundo.

Eficiência de conversão é a relação entre a energia fornecida por um dispositivo sob uma forma e a energia depositada nele em forma diferente.

Volume sensível de um detector é a região do detector que pode produzir pulso por interação direta da radiação.

Eficiência geométrica é  $1/4\pi$  do ângulo sólido sob o qual um elemento de volume da fonte vê um elemento do volume sensível do detector integrado por toda a fonte e todo o detector.

Tempo de latência (limiar de sensibilidade) é o intervalo de tempo decorrido entre a passagem da partícula (entrada do pulso no sistema) e o momento em que houver sido formado um sinal resposta de amplitude detectável no sistema.

Tempo de subida é o gasto pelo pulso para ir de 10 a 90% de seu valor máximo.

Tempo de descida (de relaxação, coeficiente de extinção, de decaimento ou constante de tempo) é o gasto para que um sinal caia por um fator  $e$  (decreça de 63%).

Tempo de resolução é o decorrido entre o início do sinal e o momento em que o dispositivo de contagem pode registrar outro sinal.

Tempo de restituição é o intervalo dentro do qual o sistema retoma seu estado normal.

Resolução de um sistema é a meia-largura (largura na metade da altura) da curva de dispersão de seu sinal de saída correspondente a um sinal de entrada fixo (sem dispersão).

## 2.1 Detectores de NaI(Tl)

Fazem parte de um grupo grande e importante de detectores chamados de cintilação. Entre eles contam-se (86):

- cristais inorgânicos, como ZnS, CdS, iodetos alcalinos;

- cristais orgânicos e plásticos, como antraceno, estilbeno etc., sozinhos ou dissolvidos em polistireno ou poliviniltolueno;

- líquidos orgânicos, como soluções de 2,5-difeniloxazol (DPO) ou de 1,4-di-[2-(5-feniloxazolil)]-benzeno (POPOP) ou de ambos em xileno e em tolueno e

- gases nobres.

Todas estas substâncias são capazes de emitir um pulso luminoso (cintilação, luminescência) quando excitados por uma partícula ionizante. Para sua utilização mais efetiva os cintiladores são acoplados opticamente a uma fotomultiplicadora que, por sua vez, produz um pulso proporcional à energia luminosa da cintilação.

De todos os cintiladores, o mais importante é o iodeto de sódio ativado com tálio, NaI(Tl), utilizado por HOFSTADTER<sup>59</sup> desde 1948, sendo várias as razões que recomendam sua utilização. Primeiramente, cita-se a proporcionalidade entre os pulsos luminosos que emite e a energia cedida pela partícula ionizante - isto torna o pulso da fotomultiplicadora proporcional à ener

gia cedida pela partícula detectada (pelo menos para partículas carregadas mais leves e excluídas as perdas casuais).

Outra vantagem dos cintiladores de NaI(Tl) é a eficiência alta, devida a sua alta densidade.

Também é característica bastante recomendável o tempo de relaxação de aproximadamente  $10^{-6}$  s, se bem que os cintiladores orgânicos e gases nobres alcançam até  $10^{-9}$  s.

Ainda não há teoria que explique, com detalhe e quantitativamente, o fenômeno da luminescência de cristais inorgânicos (86). As explicações mais razoáveis se baseiam na teoria de bandas de energia dos sólidos.

No caso dos iodetos alcalinos a luminescência é produzida principalmente pela presença de um ativador (Tl) em pequena concentração. Já se mencionou que a energia da partícula ionizante se transfere aos elétrons do meio, resultando ionizações e excitações dos constituintes da estrutura cristalina. As ionizações correspondem a elevações de elétrons das bandas de valência, que estavam cheias e passaram a ter buracos (Fig. III.1), à banda de condução. Tanto o elétron livre como o buraco podem se mover nas suas bandas, contribuindo para a condutividade elétrica do cristal. Se a energia entregue ao elétron não for suficiente, ele pode não alcançar a banda de condução. Então, elétron e buracos podem ser imaginados como um átomo hidrogenóide, composto de duas cargas iguais e de sinal contrário e cujo estado excitado mais alto seja adjacente à banda de condução. Esse par chama-se excíton e tem seus níveis difundidos, devido aos movimentos de translação numa chamada banda contí

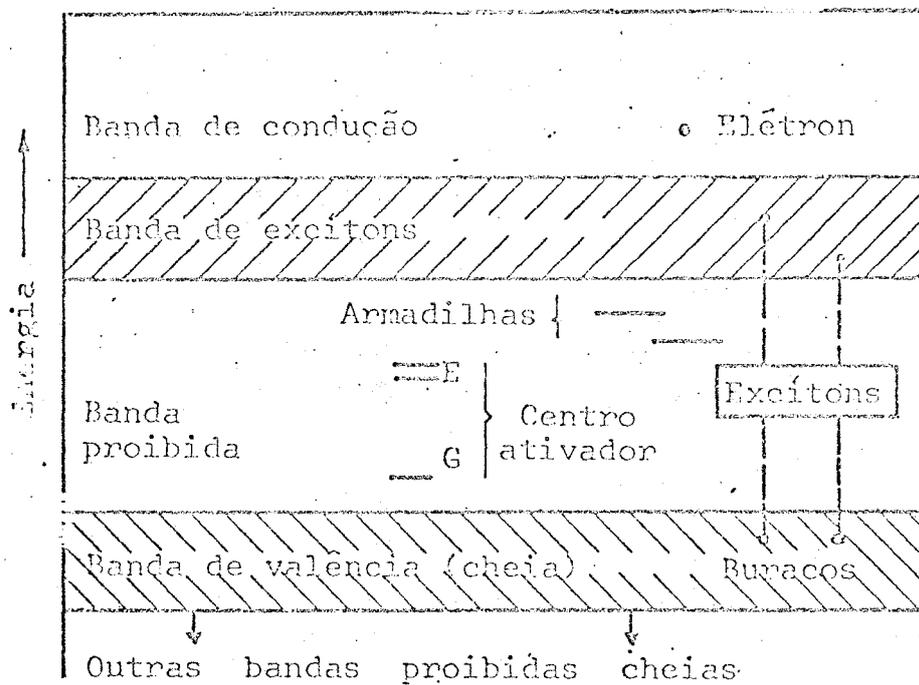


FIGURA III-1: Modelo de bandas de cristais de haletos alcalinos com centros ativadores e níveis de impurezas (40).

nua de excítons. Os íons  $Tl^+$  ocupam lugares do  $Na^+$ , distribuídos ao acaso. Sua presença dá origem a níveis eletrônicos discretos de energia (fundamental e excitados), localizados na banda proibida abaixo da banda de condução. Há também centros de outras impurezas como F, V ou vazios na rede, que servem como armadilhas para elétrons e para excítons. A excitação de um centro de impureza pode se dar por absorção de fótons, por captura de um excíton ou por captura sucessiva de um elétron e de um buraco (em qualquer ordem). Dessa maneira, por processos de captura de excíton e de elétron-buraco, a energia da partícula ionizante migra das vizinhanças imediatas da trajetória para os vários locais com ativador ou armadilhas. Se, agora, houver uma transição permitida para o estado fundamental, poderá haver emissão de um fóton. Como a configuração espacial do estado excitado é diferente da do estado fundamental, ainda há um excesso de energia que se propaga como fônons (40).

Pode acontecer, também, que o estado excitado decaia para o fundamental por transição não radioativa, a energia sendo devolvida à rede cristalina.

O primeiro processo de desexcitação é mais rápido - é uma fluorescência. O segundo é uma fosforescência.

O  $NaI(Tl)$  (86) tem eficiência conversão de 13%, densidade  $3,67 \text{ g/cm}^3$ , coeficiente de extinção de  $0,25 \mu\text{s}$  e o espectro emitido é uma banda centrada em  $4200\text{Å}$  com cerca de  $800\text{Å}$  de meia-largura. É higroscópico, o que exige seu encapsulamento.

O coeficiente de conversão atinge um máximo de 25% nas proximidades da temperatura do nitrogênio

líquido (24). O coeficiente médio é então de cerca de  $-1\%/^{\circ}\text{C}$ . HEATH<sup>53</sup> diz que esse coeficiente é  $-0,1\%/^{\circ}\text{C}$  e BLANC<sup>9</sup> atribui o valor  $0,06 \pm 0,03/^{\circ}\text{C}$  a Ball et al. (Bull. Amer. Phys. Soc. II-1, n. 4, 183, 1956).

Têm sido produzidos cristais de até  $15'' \times 15''$ .

Os cristais de NaI(Tl), assim como todos os cintiladores, apresentam um ruído intrínseco, devido à flutuação estatística do sinal luminoso. Sua variância é, aproximadamente, o dobro da variância do ruído de uma fotomultiplicadora no pico do Cs<sup>137</sup> (99), ou seja, cerca de 7%.

A fotomultiplicadora é um tipo de equipamento necessariamente associado ao detector de NaI(Tl). É um tubo capaz de converter energia luminosa em corrente elétrica e de multiplicar essa corrente um grande número de vezes.

Consta de um fotocátodo, de uma ótica de entrada, de uma série de alvos para emissão secundária chamados dinódios e de um ânodo, tudo dentro de uma ampola com vácuo (98).

A luz atinge o fotocátodo provocando a emissão (fotoelétrica) de  $N$  elétrons que são guiados pelo sistema ótico eletrônico ao primeiro dinódio, onde produzem elétrons secundários. Se o coeficiente de emissão secundária for  $d_1$ , serão emitidos  $Nd_1$  elétrons secundários que serão dirigidos por outro sistema ótico eletrônico ao segundo dinódio e, assim, sucessivamente. Se houver  $n$  dinódios serão emitidos, no último deles,

$$Nd_1 d_2 \dots d_n = Nd^n$$

elétrons, que serão coletados pelo anódio. Na expressão acima  $d$ , média geométrica dos  $d_i$  (difíceis de serem medidos), é a grandeza que realmente tem sentido. É da ordem de 2,5.

O fotocátodo é um filme fotossensível depositado num suporte. Sua resposta espectral depende do tipo de cada cobertura fotossensível usada; deve ser bem casada com o espectro emitido pelo detector.

Há alguma dispersão de sensibilidade devida à complexidade de preparação de fotocátodo, que não é perfeitamente reproduzível, assim como há alguma não-homogeneidade da superfície sensível.

Na ausência de sinal ainda pode haver corrente no fotocátodo por emissão termoiônica, especialmente, mas também por emissão de campo, ionização dos gases residuais, radioatividade interna etc.

Os sistemas óticos eletrônicos se constituem de eletródios com forma tal que criam um campo capaz de dirigir os elétrons a uma área relativamente pequena, no dinódio a que se destinam. Eles são bem simples no sistema fotocátodo-primeiro-dinódio mas se complicam no sistema multiplicador propriamente dito, devido às dificuldades de controle das linhas de força e ao número elevado de dinódios (até 15).

O ganho de uma fotomultiplicadora é dado por  $Nd^n/N$ , ou seja,

$$G = d^n .$$

Na faixa de tensão em que ela trabalha pode-se supor que seja proporcional à tensão entre dinó-

dios  $V_o$ :

$$d = K_o V_o \quad ,$$

em que  $K_o$  é uma constante. Neste caso,

$$G = (KV_o)^n \quad .$$

Pondo agora

$$V_o = \frac{V}{n} \quad ,$$

$$K = K_o n \quad ,$$

têm-se as seguintes expressões:

$$G = (KV)^n$$

$$\frac{dG}{G} = n \frac{dV}{V} \quad \text{(III.8)}$$

Esta última mostra que a fonte de alta tensão deve ser cuidadosamente estabilizada.

A sensibilidade da fotomultiplicadora, levando em conta todos os seus componentes, tem o nome de sensibilidade anódica. É de interesse a variação dessa sensibilidade em função do ponto iluminado do fotocátodo.

A corrente de escuro  $I_o$  das fotomultiplicadoras se origina de emissão termo-iônica, de emissão de campo, da ionização dos gases residuais, já citados, e

também de realimentação luminosa e de corrente de fuga resistiva. A realimentação luminosa consiste na produção de corrente ou de pós-pulsos provenientes de cintilações do vidro por elétrons que escapam do sistema da multiplicação.

A relação  $G/I_0$  é extremamente importante porque é uma medida da relação sinal-ruído. A região ótima de trabalho é a que apresenta maior relação  $G/I_0$ . É arriscado, entretanto, tentar-se tensão muito alta porque, devido à realimentação, o tubo pode começar a oscilar e, como agora a corrente de escuro está limitada somente pela da fonte de tensão o tubo poderá ser permanentemente danificado, se sua corrente máxima permissível for ultrapassada.

Cerca de 20% do ruído vem de flutuações da emissão secundária dos dinódios. Como o primeiro estágio é o maior responsável por esse tipo de ruído aconselha-se aumentar sua tensão de pelo menos 50% com relação aos outros.

Se uma partícula de energia  $E_1$  ceder toda a sua energia ao cristal a energia luminosa devolvida será

$$nE_1 = \int N(E)dE = N_0 \bar{E} \quad ,$$

em que  $n$  é, evidentemente o número de fótons de luz por unidade de energia absorvida,  $N(E)$  é o número de fótons de energia entre  $E$  e  $E+dE$  e a integral se estende somente ao espectro luminoso.

Nem todos os  $N_0$  fótons produzidos atingirão o fotocátodo. Parte deles será absorvida nas pare-

des, parte no próprio cristal. Se  $\Omega$  for o número de fótons que atingirão o catódio, por fóton produzido, então,

$$N_1 = \Omega N_0$$

será o número total dos que o atingirão. Analogamente, o número de elétrons que sairão do fotocatódio, por fóton incidente será

$$N_2 = \sigma N_1$$

e o número dos elétrons que atingirão o primeiro dinódio será

$$N_3 = c N_2 ,$$

em que  $c$  é a eficiência de coleção (número de elétrons coletados no dinódio por elétron liberado no fotocatódio).

Indo, agora, diretamente ao anódio, pode-se escrever:

$$N = N_3 G = c \sigma \Omega \eta \frac{\bar{E}}{E_1} G = \frac{\Gamma}{E_1} G ,$$

A carga depositada será

$$Q = \Gamma E_1 G e ,$$

em que  $e$  é a carga do elétron.

Já se viu que os  $N_0$  fótons não saem todos

de uma vez. Saem segundo uma soma de duas exponenciais, uma delas podendo ser desprezada diante da outra. Então, como o número total dos que vão ser produzidos é  $N_0$ , pode-se escrever

$$N = N_0 e^{-\frac{t}{\tau_1}}$$

$$dN = -\frac{N_0}{\tau_1} e^{-\frac{t}{\tau_1}} dt$$

$$dq = Q |dN|$$

$$I_A = \frac{dq}{dt} = \frac{Q}{\tau_1} \exp\left\{-\frac{t}{\tau_1}\right\}$$

O tempo de trânsito foi considerado desprezível. Realmente ele não é muito importante no caso de cristais de NaI(Tl), que são relativamente lentos.

## 2.2 Detectores de Ge(Li)

Os detectores de Ge(Li), assim como os de silício, fazem parte de um importantíssimo grupo, que se acha em franco desenvolvimento, e que se denomina tipo semi-condutor.

Quando uma partícula ionizante atravessa um semicondutor ela eleva elétrons à banda de condução, simultaneamente produzindo buracos na banda de valência. Na presença de um campo elétrico eles se movem para os eletrodos induzindo uma carga elétrica num circuito externo. Tanto é o funcionamento deste tipo de detectores semelhante ao das câmaras de ionização que eles são também chamados câmaras de ionização do estado sólido. Têm, sem embargo, sobre aquelas, a vantagem de serem muito mais densos o que resulta em eficiência de detecção muito mais alta. Também a energia média por par favorece este tipo de detectores (2,9eV/par para o Ge, 3,6eV/par para o Si e cerca de uns 30eV/par para gases). Além disso, como tanto os buracos como os elétrons têm alta mobilidade e como as distâncias de coleção são pequenas, é possível obterem-se tempos de coleção relativamente curtos, mas as maiores qualidades deste tipo de detectores são, sem dúvida, a resolução, que já vai a 2,5keV, e a altíssima estabilidade.

Entre as desvantagens citam-se a pequenez do sinal e o alto nível de ruído, devido à corrente de fuga e a flutuações aleatórias na densidade dos portadores de carga.

Os detectores de Si ( $\rho = 2,42\text{g/cm}^3$  e  $Z = 14$ ) têm eficiência de detecção mais baixa do que os de Ge para gamas em geral (há preponderância do efeito Compton) São, entretanto, excelentes para raios-X e, como têm correntes de fuga menores, podem ser operados à temperatura ambiente, ainda com resolução razoável (~3keV).

O Ge ( $\rho = 5,36\text{g/cm}^3$  e  $Z = 32$ ) é mais eficiente mas, como sua corrente de fuga é alta (tem menor in

tervalo entre a banda de valência e a de condução), tem que ser operado à temperatura do nitrogênio líquido (77°K), o que requer normalmente operação sob vácuo, para evitar condensação de vapor d'água. Já existem detectores de Ge(Li) comerciais de 60cm<sup>3</sup> de volume ativo, que dão uma relação de pico para Compton de 20 e resolução de 2,7keV.

O tempo de resposta de um detector de Ge(Li) é da ordem de 1μs.

Rapidamente os detectores de semicondutor estão tornando obsoletos os de NaI(Tl).

### 3. MEDIDAS

Atingindo uma partícula ionizante um detector, seja ele um cintilador de NaI(Tl), ela produzirá um pulso luminoso com uma intensidade proporcional à sua energia. A fotomultiplicadora, sempre associada a este detector, verá o pulso luminoso e o transformará num pulso de corrente elétrica. Mesmo que o detector não seja

de NaI(Tl) ainda se procura obter o pulso elétrico. Se os pulsos forem todos iguais, como num Geiger-Müller, tem-se de contentar com a contagem do número de pulsos, mas se eles trouxerem informação sobre a energia cedida pelas partículas quase sempre se procura utilizar esta informação. Os pulsos terão, então, que ser ampliados e eletronicamente, selecionados de acordo com sua altura e, depois, é que serão contados. Na ampliação eles são deformados, às vezes de propósito, outras vezes não, parcialmente superpostos, o ruído é ampliado, adicionam-se outros ruídos e, enfim, ocorre uma série de fenômenos que merecem ser estudados com algum detalhe.

O pequeno esboço que se acaba de fazer já dá para se notar que há dois tipos de sinais em uso na eletrônica. Uns, cuja amplitude leva o parâmetro de interesse, como a energia da partícula, chamam-se analógicos. Outros, com forma e amplitude fixas, levam informação pela sua presença, ausência ou relação de tempo; chamam-se lógicos.

Logo no início deste parágrafo serão vistos alguns problemas de Eletrônica relacionados com a análise de pulso. Em seguida serão estudados os equipamentos utilizados na análise, desde o pré-amplificador até o analisador multicanal.

### 3.1 Problemas de Eletrônica - seu tratamento

Não se visa neste, fazer um tratamento nem introdutório da Eletrônica dos Pulsos, assunto no qual não se é especialista. Visa-se, sim, mostrar como ocorrem os principais problemas e como eles são tratados, a fim de que se possam conhecer as limitações do método analítico final.

#### 3.1.1 Ruídos

O sinal de saída de um equipamento eletrônico é sujeito a ruídos e flutuações, em geral, não-correlatos. Estes ruídos se adicionam à variância do sinal de entrada. Costumam, por isso, ser caracterizados pela sua variância total ou pelo seu desvio padrão (médio quadrático). Em termos de voltagens tem-se

$$v = \sqrt{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_n^2} \quad ,$$

em que  $v_1, v_2, \dots, v_n$  são os diversos tipos de ruído. Como dependem da frequência, às vezes, são definidos por unidade de intervalo de frequência.

Entre eles há alguns elimináveis (não intrínsecos) e que são devidos especialmente a:

- correntes de fuga em soquetes ou pinos da fotomultiplicadora, em conectores e cabos e transientes devidos a componentes defeituosos;

- zumbido da alta tensão, do pré-amplificador ou do amplificador;

- flutuações e ruídos da rede - que podem ser eliminados por transformador de isolação e filtros de interferência;

- interferências eletromagnéticas induzidas de flutuações nas vizinhanças (motores, chaves ao serem ligadas, etc.) e acoplados por efeitos indutivos ou capacitivos, elimináveis por blindagens eletrostáticas ou magnéticas ou por combinação delas e cuidadosa terra e

- variação de temperatura de componentes, que podem ser reduzidos por servo-reguladores.

Entre os intrínsecos citam-se:

- os presentes no sinal de entrada;

- ruído térmico (99) que é devido às correntes correspondentes à agitação térmica dos elétrons nos resistores. Pode ser expresso por

$$\frac{d\bar{v}_t^2}{df} = 4kTR$$

em que  $\bar{v}_t^2$  é o ruído térmico médio quadrático,  $f$  é a frequência,  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura absoluta e  $R$  é a resistência;

- ruído da corrente da base de transistores, resultante de flutuações estatísticas na corrente que flui nela;

- ruído de Johnson, devido ao fato de que a unidade de carga elétrica é discreta e de que a emis-

são de partículas no emissor é aleatória por natureza e

- ruído da corrente do coletor.

Ruídos análogos ocorrem com válvulas nas suas importâncias são diferentes. O ruído da corrente de base num transistor predomina, enquanto que o de ruído de grade de uma válvula, seu equivalente, é desprezível.

### 3.1.2 Formação do pulso

Como foi visto, o pulso proveniente do detector de NaI decresce exponencialmente com  $\tau_0 = 0,25 \mu s$ . Se a taxa de contagem for alta haverá empilhamento dos pulsos, uns na cauda dos outros. Mesmo que a contagem não seja elevada, há sempre a possibilidade de tal acontecer.

Por outro lado é mais conveniente aos circuitos lógicos que trabalhem com pulsos de forma retangular. Outros pulsos devem ter a forma de dente de serra.

No caso do pulso analógico de um detector, em geral é possível tirar-se praticamente toda a informação contida nele se o pico já houver sido ultrapassado. Além disso, se o sistema tivesse de reproduzir a cauda, a resposta a baixas frequências requerida do amplificador o tornaria susceptível a efeitos de zumbidos, microfonia e outros, como o ruído dos detectores, que têm banda muito extensa. É, então, necessário um circuito capaz de ceifar a cauda do pulso.

A essas modificações que se fazem no pulso, intencionalmente, chama-se formação do pulso.

São mais importantes neste caso:

- os métodos RC;

- a formação de pulsos gaussianos (ou semi-gaussianos) e

- a linha de atraso.

Os métodos RC se baseiam na utilização de um circuito CR capaz de efetuar diferenciação, ou de um RC integrador ou de combinação deles.

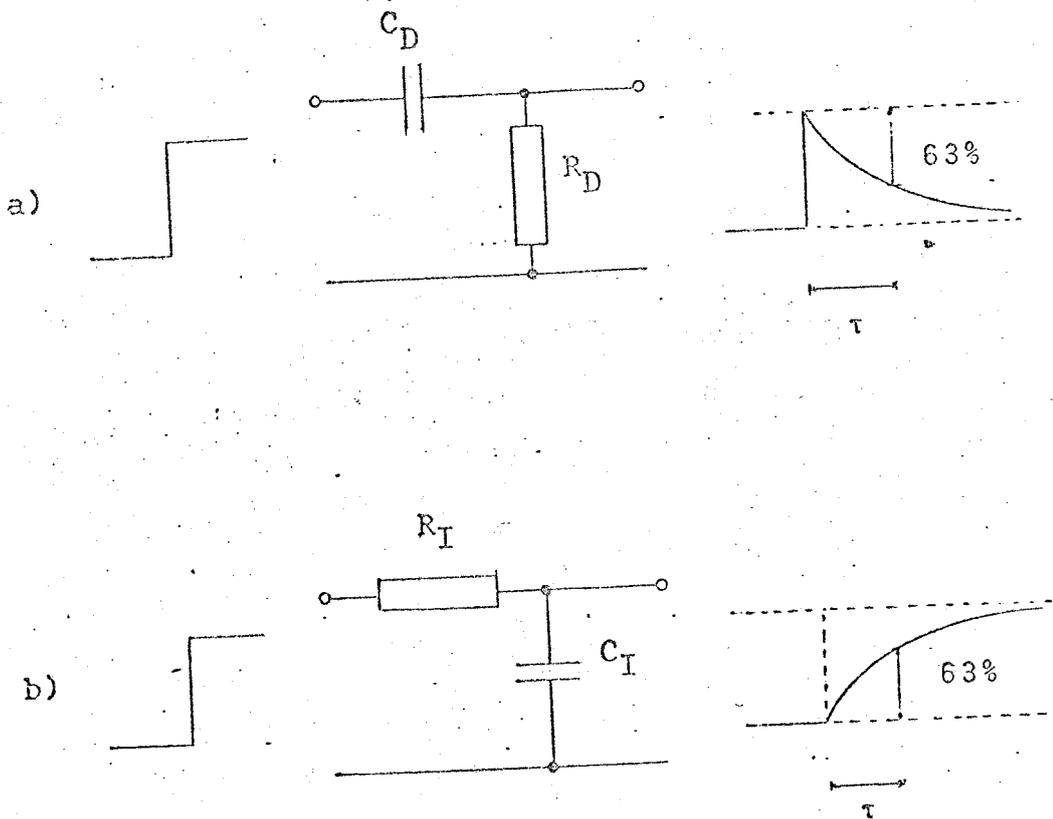
No circuito diferenciador (Fig. III.2) provoca-se o ceifamento do pulso, só passando as frequências mais altas. O circuito de integração corresponde a um filtro que só deixa passar as frequências mais baixas.

A combinação CR-RC (em geral otimizada quando as duas constantes de tempo são iguais) é capaz de eliminar as componentes de frequências mais baixas e as de frequências mais altas, tanto do sinal como do ruído, mas o efeito final pode ser uma melhora considerável na relação sinal-ruído.

O último tipo citado, o nome já esclarece, faz uso do atraso ocorrido numa linha de atraso. O sinal que a atravessa é utilizado para ceifar o pulso inicial. É excelente para prevenção de empilhamento, mas não otimiza a relação sinal-ruído.

### 3.2 Equipamentos eletrônicos

Já foi visto que, uma vez saídos do detector, os pulsos terão que ser ampliados para serem posteriormente analisados convenientemente.



A realização dessas duas tarefas exige dos responsáveis pela execução de cada parcela do trabalho certas características que são próprias deste tipo de análise. É necessário, assim, que se especifiquem, convenientemente, os parâmetros que possam influir nos resultados. São dessas especificações poderá surgir um conjunto homogêneo de equipamentos capazes de cumprir sua finalidade a contento.

Este estudo visa igualmente evitar que se tente exigir de um sistema mais do que ele realmente pode executar.

### 3.2.1 Amplificador

Há dois tipos de amplificadores de interesse na espectrometria gama: os sensíveis a carga e os sensíveis a tensão.

Define-se ganho de um amplificador sensível a carga pela sensitividade de carga, que é a tensão produzida na saída por unidade de carga na entrada e, pela relação de tensões de saída e de entrada, no caso de ser sensível a tensão.

O ganho máximo de um amplificador é da ordem de  $10^6$ , limite determinado pelo ruído. Em geral não precisa ultrapassar  $10^3$  com os detectores usuais.

O sinal de entrada pode ser positivo ou negativo, dependendo do detector e de sua conexão.

A estabilidade é o fator mais importante para a análise de espectros. Já existem amplificadores comerciais, no entanto, capazes de manter o ganho estável dentro de 50ppm/°C enquanto que o nível de corrente

contínua fica dentro de  $50\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ . A estabilidade à flutuação da linha pode ser melhor do que  $0,02\%$ . Para espectros de NaI é suficiente que a estabilidade final seja melhor do que  $0,05\%$ .

Outra característica importante, especialmente para trabalho com detectores de semicondutores é a linearidade entre o pulso amplificado e o sinal de entrada. Definem-se dois tipos de linearidade, a integral e a diferencial. Em ambos os casos, o fim da curva de tensão de saída é comparada com a de entrada e a referência é a região de baixas tensões (Fig. III.3)(40).

Não-linearidade integral é o desvio de tensão, em por cento, relativo à máxima tensão de saída:

$$I = \frac{100\Delta V}{V_m} ,$$

em que  $\Delta V$  é a diferença entre a tensão extrapolada do zero e a obtida em  $V_m$  é a máxima saída.

A não-linearidade diferencial é proporcional à derivada da característica de transferência e portanto proporcional ao ganho do amplificador. Costuma ser representada como na Fig. III.3 e pela expressão

$$D = \frac{100\Delta G}{G_o}$$

em que  $G_o$  é o ganho extrapolado da curva ganho contra tensão de saída e  $\Delta G$  é a diferença entre o ganho medido e  $G_o$ .

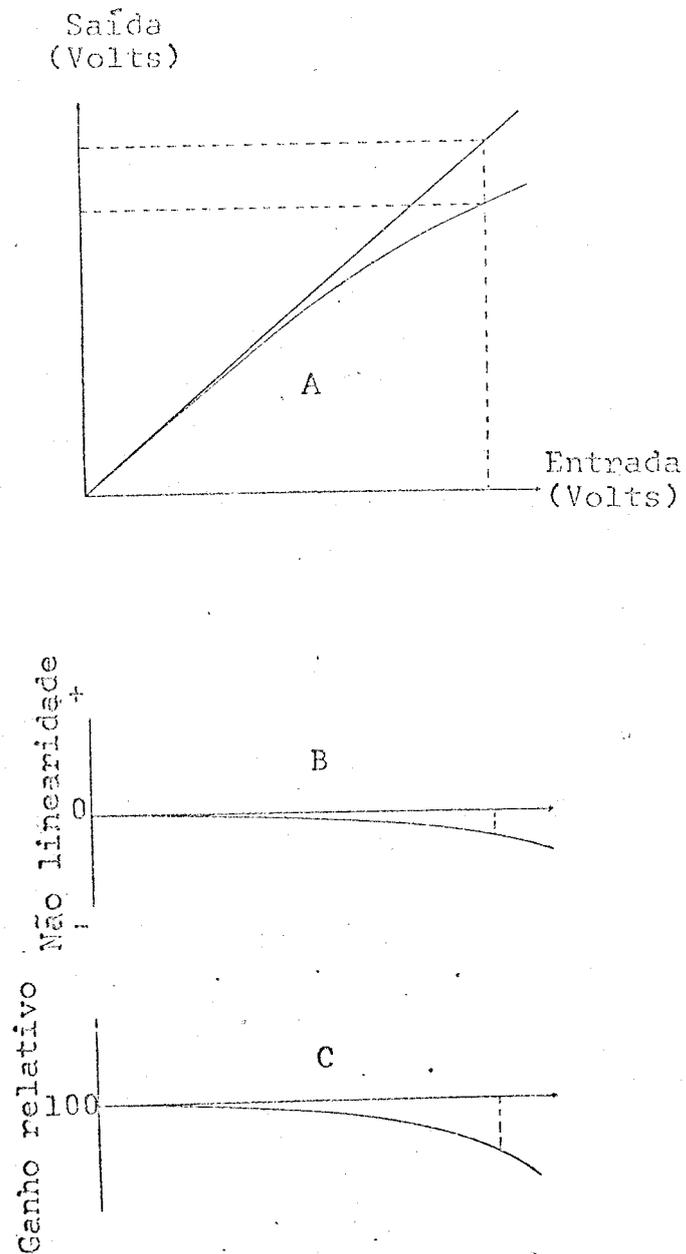


FIGURA III-3: A-ganho de um amplificador comparado com o linear; B-curva de não linearidade (em % da saída nominal); C-ganho relativo (40).

A linearidade não é uma condição muito importante para a análise de espectros de NaI, bastando que se mantenha estável. Já para estudos com detectores de semicondutores necessita-se de não-linearidade integral melhor do que 0,05%.

Outra característica importante de um amplificador é a capacidade de se recuperar rapidamente após haver recebido um pulso muito grande com relação aos que está medindo. Essa recuperação tem que ser praticamente instantânea, isto é, se a sobrecarga for de 300X ele deve se recuperar a 2% da tensão de saída nominal dentro de cerca de 4 $\mu$ s, no ganho máximo.

Finalmente, o nível de ruído deve ser sempre tão baixo quanto possível. Se ele não chegar a interferir apreciavelmente na resolução (como geralmente acontece com detectores de NaI) produzirá contagens indesejáveis que piorarão a estatística do sinal.

Frequentemente e por várias razões a ampliação do sinal é feita em duas etapas separadas: pré-amplificador e amplificador (principal). A maior delas é a conveniência de os primeiros estágios de ampliação estarem próximos ao detector.

A melhor resolução se dá quando o sinal de entrada do pré-amplificador é diferenciado com uma constante de tempo igual a  $\tau_0$  do detector. No caso da fotomultiplicadora tem-se uma resistência de carga  $R_2$  da ordem de 100K $\Omega$  em paralelo com  $C_p$  (de saída da fotomultiplicadora) da ordem de 20pF, o que dá  $R_2 C_p \approx 0,2\mu$ s. Para  $\tau_0 = \tau_{dif}$  o sinal ficará reduzido a 1/e em relação ao máximo do sinal não diferenciado em cerca de 1 $\mu$ s.

Como o sinal de saída é grande (da ordem de volts) e como o ruído do pré-amplificador é baixo ( $\mu\text{V}$ ) o ruído do sistema de ampliação será desprezível.

Também o ganho não precisa ser grande ( $\sim 1X$ ), razão pela qual se usam seguidores de emissor (Fig. III.4) que têm ganho baixo mas têm alta impedância de entrada ( $R_{in} \gg 100K\Omega$  e  $C_{in}$  de alguns pF).  $R_{in}$  tem que ser alto para que sua variação com a temperatura não cause variação de ganho. Do mesmo modo  $C_{in}$  (cabos de anódio da foto-multiplicadora) deve ser pequeno. Os seguidores de emissor além de satisfazerem a todas essas condições têm excelente linearidade, boa resposta em frequência e baixa impedância de saída, o que lhes permite levar a carga formada pelo cabo de saída do sinal. Se o pré-amplificador for montado longe da foto-multiplicadora  $C_{in}$  será desnecessariamente aumentado.

O amplificador principal, para trabalhar como o pré-amplificador, já pode ter impedância de entrada relativamente baixa. Nele, entretanto, estarão, em geral, os circuitos formadores de pulso para redução do empilhamento e para adequar o pulso ao analisador multicanal.

### 3.2.2 Analisador multicanal

Há varias versões de analisadores multicanais. A descrição que se fará é essencialmente de um aparelho em uso no IPR.

Trata-se de um aparelho com um grande número de funções, como de medida da altura do pulso, multi-contagem, contagens em condições especiais como em coincidência, anti-coincidência, com atraso, impressão na

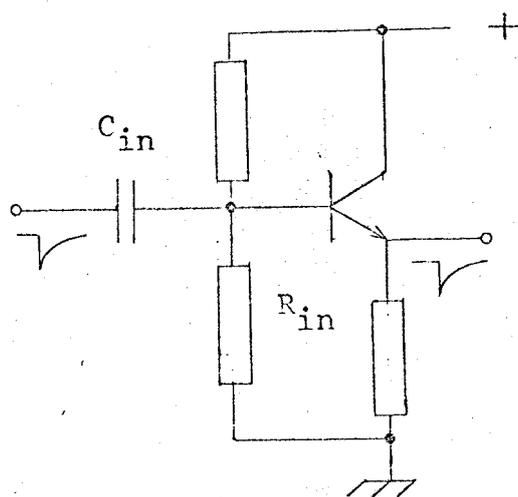


FIGURA III-4: Pre-amplificador seguidor de emissor.

memória (de ferrite), leitura de dados na memória para os osciloscópio, para máquina de escrever, para perfuradora de fita de papel, medida de tempo, medida de tempo morto e vários outros.

Vão interessar neste trabalho somente as partes que têm influência direta com o que será discutido na apresentação de métodos de análise de um espectro, isto é, as responsáveis pela medida da altura de pulso e pelo funcionamento como multi-contador.

Nestes equipamentos ocorrem circuitos lógicos e circuitos analógicos. Os primeiros são os encarregados de executar funções de controle, de contagem e os segundos encarregados de levar ao sistema a informação de maior interesse, a altura do pulso.

O sinal analógico entra no aparelho, é amplificado, pois aí é que se encontra o amplificador principal que dá um ganho de até 400 vezes. Terminada a amplificação o sinal sai em várias direções distintas. Numa delas dispara o sistema digital de controle e na outra também se transforma em sinal digital. Como o sistema de controle gasta algum tempo para operar e como é necessário formar o pulso analógico para sua digitalização este passa primeiro por uma linha de atraso de  $4\mu s$  e depois por um amplificador especial que termina a formação. É daí levado a um circuito de controle chamado porta por onde não passará se o sistema estiver operando outro sinal. Se a porta estiver aberta ele irá ao sistema dito de conversão onde lança uma carga num condensador que se descarrega mais ou menos lentamente. A partir daí o pulso já inicia sua fase digital pois a tensão deste condensador controla um circuito tal que sua tensão de saída será constante até que o condensador descarregue uma parte

de sua carga. O pulso resultante será então retangular, de altura constante e de comprimento proporcional à altura do inicial. Esse pulso é levado a uma série de circuitos aos quais põe em estado inicial para funcionamento. Vai também a um oscilador ao qual dispara. O sistema de controle efetua então várias operações, entre as quais - contar o número de pulsos do oscilador (que revela o canal para onde irá uma contagem e que mede o tempo morto), paralisar todo o sistema se chegou ao último canal ou se o tempo de contagem estiver terminado etc. Chegando à cauda do pulso ao oscilador este parará de oscilar. Depois, ela mesma será interpretada como comando de guardar o pulso e então começar um ciclo de memorização.

Voltando agora ao início, outro caminho do sinal é um discriminador de sinais muito pequenos. Se ele passar, abre a porta para o sinal analógico, leva o canal a zero, acerta o sistema de "overflow" de endereço, arma um sistema de 4Mc e inicia o sinal de tempo morto.

Uma porta especial, indicando sistema ocupado, recebe sempre todas as ordens de interdição que possam ocorrer durante a análise de um pulso.

As características desejáveis de um analisador são praticamente as mesmas de um amplificador, isto é estabilidade sob diversas condições, linearidade diferencial, linearidade integral e taxa máxima de contagem, todos devendo ser também da mesma ordem de grandeza.

Uma função muito importante do sistema é - trabalhar como multi-contador. Neste caso abre-se o primeiro canal que passa a registrar os pulsos de contagem

recebidos. Proveniente de um sistema externo (um relógio) injeta-se um pulso digital. Então, fecha-se o primeiro canal e abre-se o segundo que inicia sua contagem, e, assim, sucessivamente. Esta função presta-se muito bem ao estudo de decaimento radioativo.

### 3.2.3 Fontes de alimentação

Todos os equipamentos descritos, como detectores, pré-amplificadores, amplificadores, conversores, osciladores etc. precisam de alimentação elétrica de um ou mais tipos. Uns necessitam de corrente contínua outros de alta tensão, outros simplesmente de tensão alternada estabilizada de 110 volts. Grande parte deles já tem suas fontes próprias com as características desejáveis. Há entretanto uma tentativa de normalização feita por cooperação AEC-NBS nos Estados Unidos chamada normas NIM (NIM Standards ou Nuclear Instrument Module Standard). Segundo essas normas a fonte de alimentação com forma própria contém correções por onde os instrumentos modulares se encaixam podendo, então receber as tensões padronizadas de +24V, -24V, +12V, -12V, +6V, -6V, além de 115V CA e terra.

Fontes de boa qualidade resolveriam o problema de uma vez por todas.

Desagradáveis ao extremo, entretanto, são os casos, infelizmente comuns, de tensão da rede muito acima ou muito abaixo do nominal por tempos longos. Durante a execução deste trabalho mesmo quando se iam fazer espectros dos padrões houve ocasiões de grande instabilidade do analisador multicanal que dispõe de um sistema de regulagem para uma faixa de  $\pm 15\%$ .

A alta tensão da foto-multiplicadora é um caso ainda mais crítico como se vê da expressão III.8.

#### 3.2.4 Outros

Há ainda uma infinidade de outros equipamentos, como contadores, monocanais, além de outros de caráter puramente complementar, como registradores, impressoras, calculadoras, etc.

A descrição de todos eles, evidentemente não poderia ser objeto deste trabalho.

CAPÍTULO IV

ANÁLISE DE UM ESPECTRO

Neste capítulo será, finalmente, posto o problema da análise do espectro produzido por um analisador multicanal obtido de um cristal de cintilação de NaI(Tl). A semelhança de alguns métodos deste estudo com os de análise de espectros de detectores de Ge(Li) e o crescente emprego destes últimos fez que não se fugisse de tratar de alguns métodos quase específicos para detectores de semicondutores.

Não se reservou, como se pretendia inicialmente, um espaço para o estudo dos métodos de determinação de meia-vida e de taxas iniciais de contagens (proporcionais aos teores) porque já se conta no IPR com um programa de análises bastante bom (60) baseado no método dos mínimos quadrados ponderados. Além disso, não obstante sua aparente facilidade há uma correlação entre contagens de diferentes intervalos (48) que não foi ainda inteiramente resolvido. Não fossem essas razões ainda há mais uma, qual seja alongar este trabalho além dos limites predeterminados.

Para não ficar tal assunto totalmente sem discussão, tal é sua importância na análise qualitativa

e quantitativa, far-se-á apenas uma citação superficial dos trabalhos publicados.

Um parágrafo de maiores dimensões será destinado à apresentação detalhada dos problemas existentes e dos métodos de solução.

Reforça-se neste ponto a meta principal deste trabalho - determinações de elementos mediante a análise do espectro e não a espectrografia nuclear.

## 1. FORMULAÇÃO DO PROBLEMA

Quando uma substância composta é irradiada num reator, num acelerador ou noutra fonte qualquer de partículas capazes de provocar reações nucleares, os vários nuclídeos presentes na amostra se sujeitam a se transformarem noutros, que por sua vez são frequentemente radioativos. As atividades induzidas dependem da energia e do número de partículas incidentes na amostra por unidade de tempo, das características nucleares do alvo, do número de nuclídeos - alvo presentes e das cons

tantes de desintegração dos produtos formados. Geralmente há um tempo de espera entre o término da irradiação e o início da contagem durante o qual alguns componentes de meia vida curta podem decair tanto a ponto de não mais poderem ser detectados. Pode haver também produtos de meia vida tão longa que também venham a não ser detectados, assim como pode haver aqueles emissores de partículas não detectáveis pelo detector utilizado.

Considerados agora somente os produtos que serão detectados através de sua radiação é fácil verificar-se que se se conhecer a eficiência do detector que pode ser transformada em taxa líquida de pulsos contados por unidade de massa do nuclídeo (sob condições padronizadas de irradiação e de contagem) poder-se-á determinar a massa de cada elemento.

Se o analisador estiver sendo utilizado como multi-contador os dados deverão ser considerados como resultantes da evolução de uma soma de exponenciais com o tempo. Se houver alguma maneira de se determinar pelo cálculo as constantes de desintegração elas darão informações qualitativas dos elementos presentes. Se os coeficientes das exponenciais também forem determinados, ter-se-ão medidas das taxas de contagens de quaisquer componentes calculados a qualquer tempo. Se houver interferências fortes mas se os pulsos forem de alturas dependentes da energia das partículas detectadas muitas vezes se pode fazer uma discriminação (com um analisador mono-canal, por exemplo) trabalhando-se em região mais favorável.

Se o aparelho estiver funcionando como analisador de altura de pulso, então, ele estará distribuindo pelos seus canais contagens de cada um dos produtos

superpondo-as entre si e com o ruído de fundo de todo o sistema.

Afim de fixar idéias imagine-se um único nuclídeo produto  $j$  presente. A formação do pulso e sua análise seguiu todo aquele processo já descrito, isto é, desintegração do nuclídeo com emissão de um ou mais gamas, interação dos gamas com o detector (efeito foto elétrico, efeito Compton e produção de pares) com possível perda de parte da energia por diversos processos, luminescência do cristal, reflexão da luz nas paredes do cristal absorção parcial dessa luz por diversos processos produção de elétrons e sua multiplicação pela fotomultiplicadora, pré-amplificação do sinal, amplificação e análise e registro na memória com introdução de ruídos dos diversos tipos em todas as fases. Em toda essa sequência o pulso já leva das fases iniciais sua característica fundamental - baixa resolução. Cada fotopico, que deveria ser uma linha é aproximadamente uma gaussiana com meia largura cobrindo cerca de 10% da energia. A contribuição do efeito Compton, melhor fora que não existisse, que, de acordo com as expressões III.6 e III.7, deveria ter um máximo bem definido em

$$E_{max}(\text{Compton}) = E - E'_{min} = \frac{2\epsilon m_0 c^2}{2 + (\frac{1}{\epsilon})} \quad , \quad (\text{IV.1})$$

mostra-se um contínuo, sem arestas, concordando suavemente com fotopico num pequeno vale (que nunca deixa de dar contagens).

Quando há vários gamas observam-se vários

fotopicos que, superpondo-se entre si, a valores e a máximos de efeito Compton dificultam bastante a interpretação do espectro.

Não obstante essa complicação enorme, se o analisador multicanal estiver calibrado em energia, as energias de um nuclídeo desconhecido podem ser determinadas e, com alguma prática, se pode identificar rapidamente o nuclídeo presente. Para isto são de extrema valia o conhecimento da meia-vida, ainda que aproximado, e do tipo de amostra em estudo. Já apresentando alguma dificuldade o estudo de dois ou três componentes, ele se torna impraticável se o número for maior.

Sejam, agora, um canal  $i$  dos  $n$  e um único produto  $j$  de meia-vida muito grande com relação ao tempo de contagem. Se as condições de medida forem tais que este canal registre contagens do produto  $j$ , analogamente ao que se mostrou páginas atrás, a taxa líquida de contagem neste canal será proporcional à massa do elemento que deu origem ao nuclídeo radioativo  $j$ . Feitas as medidas sob condições padronizadas conhecer-se-á aquela massa. Como isso é válido para todos os  $n$  canais que contam o produto  $j$ , todos eles concorrerão para a determinação mais precisa da massa (e até de sua variância).

Ainda fixando a atenção no canal  $i$ , imagine-se que haja dois produtos radioativos. A taxa de contagem líquida em  $i$  será a soma de duas parcelas, uma proporcional à massa de um dos radionuclídeos e outra proporcional à do outro. Sozinho, o canal  $i$  não será capaz de prestar as informações requeridas: massas dos dois elementos precursores. Dois canais consecutivos,  $i$  e  $i+1$ , provavelmente não darão um sistema de equações lineares capaz de solucionar o problema porque existem os er

ros estatísticos de contagem e as distribuições de alturas de pulsos são muito lisas - contagens de canais contíguos são essencialmente iguais.

O raciocínio que se faz para um canal pode ser feito para um grupamento deles. Os grupamentos que dão mais informações são aqueles que enfeixam fotopicos. Neste caso, pode-se utilizar um sistema de equações, tantas quantas são os componentes.

Mas há métodos bem mais refinados para resolver este problema que assim se enuncia: Dado um espectro de uma amostra obtido num analisador multicanal e dados espectros de possíveis componentes e seus respectivos espectros de ruído de fundo todos obtidos nas mesmas condições padronizadas, achar a melhor combinação linear dos espectros-padrões que reconstitua o espectro da amostra.

Neste caso o produto do coeficiente de um padrão  $j$  pela massa do elemento que produziu espectro padrão dará a massa deste elemento na amostra.

Na prática, as condições não são padronizadas como o problema foi posto. Fazem-se correções de tempo de irradiação, de fluxo de partículas incidentes, de decaimento e outras.

É grande o número de tentativas de se fazem as medidas e os cálculos automaticamente, muitas delas com sucesso (4, 11, 43, 73, 81, 117).

## 2. LIMITE DE DETECÇÃO. LIMITE DE DETERMINAÇÃO

Serão utilizadas neste trabalho as recomendações de CURRIE<sup>25</sup> que estuda trabalhos anteriores como ALTSHULER<sup>1</sup>, KOCH<sup>71</sup>, WATT<sup>120</sup> e outros. Ele sugere critérios bastante interessantes de limites de detecção qualitativa e de determinações quantitativa que se aplicam, não só a problemas relacionados a radioatividade mas, a qualquer outro em que se meça um sinal (leitura de um aparelho), que represente a grandeza de interesse na presença de um ruído.

Sejam, assim, as médias das populações  $\mu_B$ ,  $\mu_{A+B}$  e  $\mu_A$ , do branco (medida sem amostra), da amostra sem correção e da amostra exata, respectivamente, com valores medidos,  $B$ ,  $(A+B)$  e  $(A+B)-B (=A)$ .

Os desvios padrões se relacionam pela expressão

$$\sigma_A = \left[ \sigma_{(A+B)}^2 + \sigma_B^2 \right]^{1/2} \quad (\text{IV.2})$$

e as expressões II.76 e II.77 se escreverão

$$P(A > L_C | H_0) = \alpha \quad (\text{IV.3})$$

$$L_C = k_\alpha \sigma_A = k_\alpha \sigma_0 \quad (\text{IV.4})$$

O valor de  $k_\alpha$ , no caso mais geral, pode se referir a uma distribuição diferente da do  $t$  de Student mas representa sempre a abcissa da distribuição, em unidades de seu desvio padrão, tal que IV.3 se aplique.

Se  $A < L_C$  deve-se dizer não-detectado e o limite superior  $L_C + k_\alpha$  deve ser dado.

Imagine-se, agora que o valor de  $A$  medido seja maior do que  $L_C$  e que portanto se possa dizer que houve detecção. É de grande utilidade também o limite de detecção,  $L_D$ , definido como sendo o menor valor da medida que indicará detectado com uma probabilidade  $1-\beta$  sob a hipótese  $H: \mu_A = L_D$

$$P(A < L_C | H) = 1-\beta$$

Analogamente ao caso anterior pode-se es - crever

$$L_D = L_C + k_\beta \sigma_D \quad (\text{IV.5})$$

Neste caso o valor dado deveria ser

$$A \pm k'_\beta \sigma_D$$

em que  $k'_\beta$  se refere ao intervalo de confiança para duas caudas de igual probabilidade  $\beta/2$ .

Finalmente, para análise quantitativa, define-se o limite de determinação

$$L_Q = k_Q \sigma_Q \quad (\text{IV.6})$$

em que o critério de fixação de  $k_Q$  é de que o desvio padrão  $\sigma_Q$  seja uma pequena fração do verdadeiro valor.

As fórmulas poderão ser simplificadas se, pelo menos aproximadamente

$$\alpha = \beta$$

$$k_\alpha = k_\beta = k$$

$$\sigma_O \approx \sigma_C \approx \sigma_D \approx \sigma_Q = \sigma$$

$$k_Q = 0$$

Então,

$$L_C = k\sigma$$

$$L_D = 2L_C \quad (\text{IV.7})$$

$$L_Q = 10\sigma$$

Se os riscos aceitáveis forem de 5%, como é também frequente, e a distribuição for normal  $k$  valerá 1,645.

O desvio padrão do sinal (líquido) quase sempre toma também uma forma mais simples porque  $\sigma_{A+B} \approx \sigma_B$ , ou seja, de acordo com IV.2

$$\sigma = \sigma_B \sqrt{2}$$

### 3. ANÁLISE DE ESPECTRO DE MULTI-CONTADOR

Como já se acentuou no Capítulo III trabalha-se com multi-contadores quando se deseja conhecer o comportamento temporal da radioatividade. Os diversos canais conterão, portanto, o número de pulsos que chegaram ao aparelho em intervalos de tempo sucessivos, contíguos ou não, quase sempre iguais e resultantes de alguma discriminação prévia. Essa discriminação pode ser, por exemplo, com um analisador monocanal com janela enquadrando bem algum fotopico de interesse.

Mais concretamente, fixando-se a atenção no caso mais freqüente, tem-se uma mistura de  $m$  radioisótopos que dão uma taxa de contagem global

$$C(t) = \sum_{j=0}^m C_j(0) e^{-\lambda_j t} + B$$

Se a contagem for do tempo  $t_i$  até  $t_i + t_a$ , o número contado será

$$N_i = \sum_{j=0}^m \int_{t_i}^{t_i + t_a} C_j e^{-\lambda_j t} dt + B t_a$$

em que se simplificou a notação de  $C_j(0)$  para  $C_j$ . Então,

$$\begin{aligned} N_i &= - \sum_{j=0}^m \frac{C_j}{\lambda_j} e^{-\lambda_j t} \Big|_{t_i}^{t_i + t_a} + B t_a \\ &= \sum_{j=0}^m \frac{C_j e^{-\lambda_j t_a}}{\lambda_j} \left( 1 - e^{-\lambda_j t_a} \right) + B t_a \end{aligned}$$

Então a taxa de contagem será (60):

$$n_i = \frac{N_i}{t_A} = \sum_{j=0}^m C_j e^{-\lambda_j t_i} \frac{1 - e^{-\lambda_j t_a}}{\lambda_j t_a} + B$$

(IV.8)

Os parâmetros úteis são,  $C_j$ , taxa de contagem devida ao componente  $j$  no tempo  $t=0$  e os  $\lambda_j$  (ou os

A taxa de contagem  $n_i$  é teórica. Na realidade os valores observados são outros sendo fácil mostrar-se que a contagem observada segue a distribuição de Bernoulli (115).

O número de trabalhos visando à determinação de parâmetros deste tipo de curvas é enorme. Como já foi visto, eles se prestam à análise qualitativa através do conhecimento aproximado da energia de pelo menos um dos gamas em estudo e da meia-vida correspondente e, também, à análise quantitativa, pelo conhecimento da atividade de cada componente a qualquer tempo. Infelizmente muitos autores pretendiam somente a determinação do parâmetro nuclear - meia-vida. Por esta razão, quase sempre o problema é, apenas, parcialmente resolvido.

O trabalho fundamental no assunto é, provavelmente, de PEIERLS<sup>97</sup> que trata o problema pelo método da máxima verossimilhança admitindo que o tempo de contagem seja pequeno com relação à meia-vida e sem intervalo de espera.

Em 1960 MOORE e ZEIGLER<sup>84</sup> publicam um trabalho no qual comunicam obter sucesso na aplicação do método dos mínimos quadrados não lineares para uma mistura de 6 radioisótopos.

Em 1962 STECK<sup>112</sup> forma a função verossimilhança para a desintegração radioativa de um radioisótopo partindo da distribuição multinomial (apud KENDALL<sup>69</sup>) dos pulsos nos intervalos de tempo e estima  $\lambda$  pela máxima verossimilhança. Em seguida resolve o mesmo problema pelo mínimo  $\chi^2$  (KENDALL, op. cit.) e conclui que as variâncias do estimador da constante de desintegração são aproximadamente iguais nos dois métodos. Julga o método

do mínimo  $\chi^2$  para uma componente um pouco inferior por - que dá um pouco mais de tendência nas proximidades das condições ótimas de contagens.

HEHL et alii<sup>56</sup> estendem o método de Peierls a condições mais gerais. Admitem tempos de contagem não desprezíveis diante da meia-vida e tempo de espera entre intervalos de contagens.

NERVIK<sup>87</sup> descreve, em 1962, o programa de computador Brunhilde - capaz de analisar curvas de decaimento de vários componentes baseado no método dos mínimos quadrados.

GARDNER<sup>45</sup> desenvolve um método para análise de curvas de decaimento de muitos componentes baseado nas transformadas de Fourier. Em 1969 GOMES e PIMENTEL<sup>47</sup> fizeram um programa de análise baseado no trabalho de Gardner.

Em 1964, REITER<sup>101</sup> faz um programa de computador para análise da curva de decaimento de dois radionuclídeos, conhecidas as meias-vidas, pelo método dos mínimos quadrados ajustando uma soma de exponenciais contra os dados experimentais. Toma como pesos elementos da diagonal principal da matriz os inversos das contagens líquidas (corrigidas do ruído de fundo) recusando para o cálculo pontos cuja contagem total seja menor do que duas vezes a de fundo.

GRANT<sup>48</sup>, mais preocupado com a otimização das contagens, parte da função distribuição exata para um nuclídeo, sem ruído de fundo e calcula os valores esperados nos diversos canais e suas correlações. Não encontra o valor de  $\lambda$  mas consegue determinar sua variância mínima.

JÁNOSSY<sup>63</sup> afirma que o método da máxima verossimilhança fornece fórmulas mais convenientes para computação numérica e assim resolve o problema de vários componentes supondo que a distribuição de pulsos em um canal seja de Poisson.

GARDNER<sup>46</sup> fez um programa FORTRAN para vários componentes por linearização e posterior iteração.

KIRBY e BRAUN<sup>70</sup> em 1966, trabalhando com meias-vidas curtas (altas taxas de contagem) tinham o problema duplo de determinar  $\lambda$  e fazer correção pelo tempo morto. Usaram duas variantes do método dos mínimos quadrados para a obtenção do ajuste para um componente.

STEVENSON<sup>115</sup> estuda o problema de uma ma - neira bastante extensiva para um e para vários componen - tes.

STERLIŃSKI<sup>114</sup> em julho de 1966, com tanta bibliografia já então disponível, ainda vê possibilidade de importância prática na utilização do método dos mínimos quadrados simples, sem peso, para um componente.

Em 1967, JURS e ISENHOUR<sup>66</sup> estudam o problema da minimização dos erros de análise por ativa - ção para um ou vários componentes. Apoiam-se na distri - buição binomial mas entram logo num caminho duvidoso uti - lizando a expressão aproximada II.64.

HORTA e GOMES<sup>60</sup> fizeram, em 1968, um programa de computador em FORTRAN IV para análise pelo método dos mínimos quadrados com opções para cálculo das taxas iniciais e de meias-vidas num total de 8 parâme - tros (limitação dada pela memória do computador então dis - ponível, um IBM 1130). Corrige por contagem de fundo e

pelo tempo morto. No caso de estimação de meias-vidas o método é não-linear, iterativo. Um componente é admitido de cada vez, reconhecendo-se o número ótimo por ser o maior que ainda permite convergência nas iterações. A estatística considerada num canal é a de Poisson. Fizeram no mesmo ano um programa mais geral para a determinação de parâmetros de funções não lineares (Cap.II - item 5.3.2) (61).

CASTRO MADERO et alii<sup>14</sup>, em 1968, publicaram estudo sobre a correção de tempo morto.

ORTH e outros<sup>90</sup> utilizaram a técnica da máxima verossimilhança para o caso de dois componentes com distribuição de Poisson em cada canal e para distribuição normal.

JENKINS e MC MILLAN<sup>64</sup> fizeram, em 1968, um programa de computador em FORTRAN IV para cálculo de taxas de contagens iniciais de misturas de nuclídeos pelo método dos mínimos quadrados aplicável mesmo ao caso de cadeias de dois componentes.

#### 4. MÉTODOS DE ANÁLISE DE ESPECTROS DE ALTURAS DE PULSOS

Foi visto no Capítulo III o mecanismo da detecção de um gama num cristal de NaI(Tl) e da conversão da energia de uma cintilação num pulso elétrico na amplificação e na análise desse pulso. Posto o sistema a funcionar obteve-se um espectro como o da Fig. IV.1 que contém fotopicos do material em estudo, contribuição do efeito Compton, de produção de pares e várias outras.

Uma das tarefas do pessoal da espectroscopia nuclear tem sido sempre a análise do espectro em termos dos gamas individuais, i.e., tem sido seu interesse a determinação da energia de cada gama e do número médio de cada um desses gamas por desintegração. Não surpreende, pois, que os trabalhos iniciais de análise de espectros de vários nuclídeos tenha trazido quase intactas as técnicas anteriores. Só com o passar dos anos o novo problema de análise em termos de nuclídeos (conjuntos de gamas em proporções constantes) foi se fixando e sendo resolvido.

A proeminência do fotopico sempre o indi -

IPR - DIVISÃO DE QUÍMICA	
AMOSTRA	
IRRADIAÇÃO	
DATA / /	POTÊNCIA
INÍCIO	FIM
ANALISADOR	
DATA / /	ESCALA
CANAL/REV	LIMITES
REGISTRADOR	
GANHO	AV/DIV
X	Y
OPERADOR	

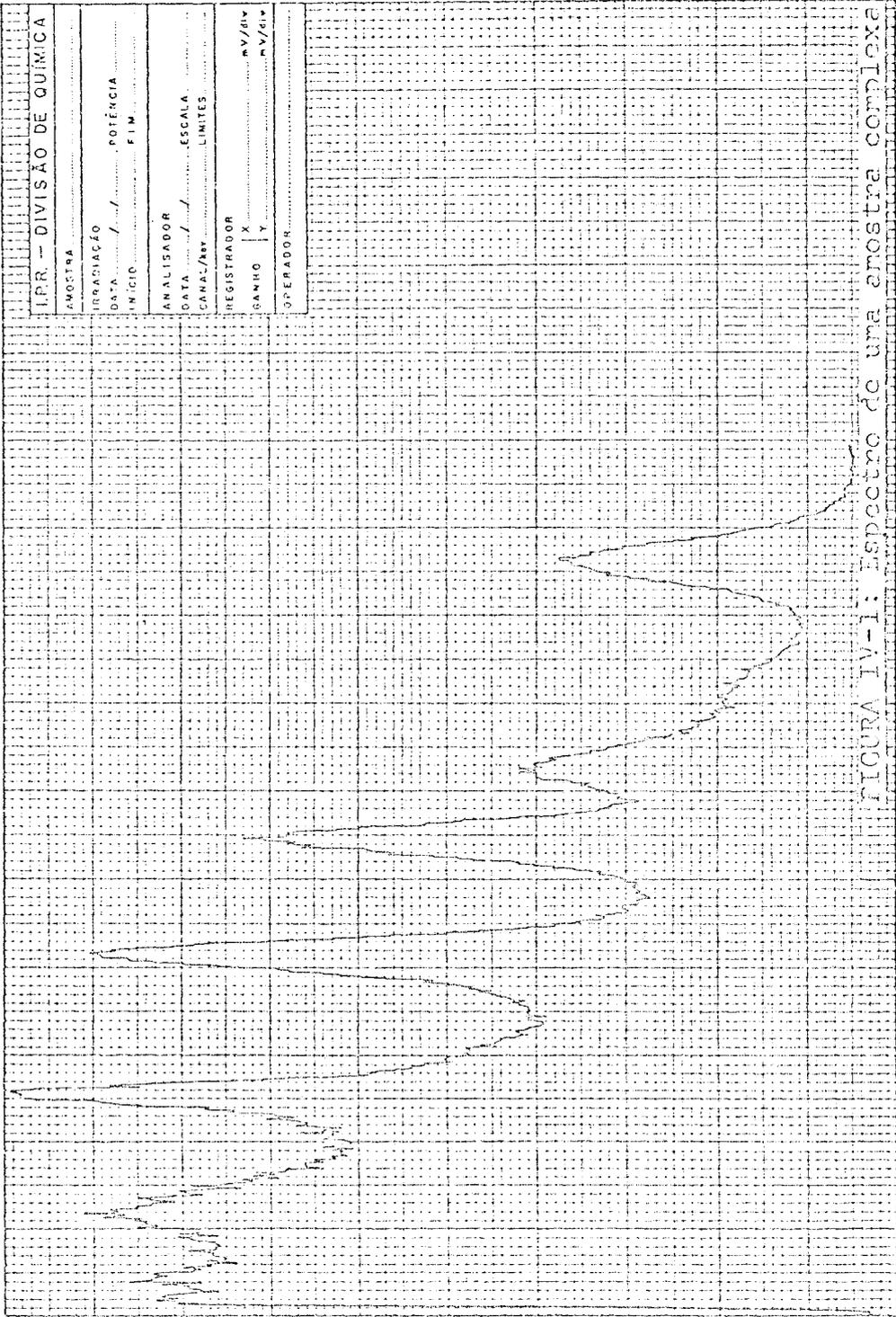


FIGURA IV-1: Espectro de uma amostra complexa

cou como ponto de partida aos espectroscopistas. A medida de sua altura ou de sua área - método das áreas dos picos - tem sido um dos pontos principais do estudo. A contribuição do efeito Compton de algum outro raio- $\gamma$ , ou mesmo a superposição de picos, foi sempre um problema desalentador.

Desenvolveram-se, assim, conforme os meios de que cada laboratório dispunha, os mais variados métodos dos gráficos, algébricos ou puramente numéricos, e estatísticos.

Após medida a área de algum fotopico ocorreu a idéia, óbvia, de se subtrair todo o efeito de um pico por comparação com um padrão. A inexistência de padrões de todas as energias foi então um problema crítico mas que foi aos poucos sendo vencido por processos mais complicados de interpolação. Aí o computador já era imprescindível.

Com computadores era também viável procurar -se uma curva que representasse o espectro suficientemente bem. Várias delas foram usadas. Neste ponto, a subtração, gama por gama, era método razoavelmente firmado. É o método do desdobramento ("stripping", "unfolding" ou "unscrambling"). Parte-se de curvas conhecidas e efetua-se a subtração de cada um dos componentes até que o fotopico desapareça.

O método do desdobramento aplica-se também a uma mistura de nuclídeos, mas a síntese de espectros de nuclídeos de vários gamas é complicada.

Finalmente, surgiu a idéia de se considerar o espectro da amostra como uma combinação linear de os espectros padrões, canal por canal, o ajuste sendo feito

pelo método dos mínimos quadrados. Daí para cá o método tem sido extensivamente estudado e grande número de programas tem sido feito.

O método do desdobramento caiu a segundo plano, embora com o advento de bons detectores de semi-condutores tenha recuperado certa preferência.

A utilização de qualquer desses métodos requer a obtenção de dados em condições bastante cuidadosas, razão pela qual se discutirão no parágrafo seguinte alguns cuidados importantes.

#### 4.1 Cuidados gerais na obtenção de dados

Os cuidados gerais na obtenção dos dados para o tratamento numérico final envolvem todas as fases da medida. Por isso serão estudados mais ou menos detalhadamente e na ordem em que se apresentam.

Sem dúvida um dos pontos mais importantes para se obterem boas medidas com equipamentos eletrônicos são as condições atmosféricas do local de trabalho. O ar deve ser puro, filtrado, relativamente seco, sem correntes e sua temperatura deve ser estável a  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$  ou menos.

O chão, todos os objetos da sala, todas as reentrâncias e cantos devem ser limpos com frequência, com aspirador de pó e com escova. Os espanadores e os panos molhados devem ser evitados a todo o custo. Em ca

nos extremos utilizar-se um jato de ar seco em conjunção com o aspirador de pó.

Os conectores, machos e fêmeos, devem ser caprichosamente, limpos com uma pequena escova, todas as vezes que tiverem de ser ligados.

Os fios no chão, especialmente em locais de passagem, muitas vezes são causas de ruídos eletrônicos e de acidentes.

As mudanças frequentes de aparelhagem de um local para outro, além de porem em risco seus componentes por choques e trepidações, acabam danificando os conectores, quebrando cabos e abrindo ligações.

As flutuações de tensão da linha são altamente indesejáveis, nunca devendo ultrapassar a  $\pm 15\%$ . A maior parte dos aparelhos com fonte de tensão própria corrige tais flutuações dentro daqueles limites, mas pode haver necessidade de se dispor de um estabilizador de boa qualidade.

O controle da ciclagem no Brasil ainda é feito muito precariamente. As flutuações são grandes e sua correção, num laboratório, não é muito simples de ser realizada. Os cronômetros baseados nela devem ser utilizados com grande parcimônia, preferindo-se os osciladores a cristal como padrões de frequência.

Os ruídos da rede podem e devem ser eliminados por transformadores de isolação e filtros de interferência.

Um fio-terra de boa qualidade é indispensável.

Todos os contatos elétricos, inclusive os

do fio-terra, devem ser verificados com atenção devendo seus elementos se ajustar perfeitamente, sem folga. Ficando frouxos serão uma fonte constante dos ruídos mais indesejáveis.

Antes de se iniciar qualquer série de medidas deve-se testar cuidadosamente cada chave dos outros aparelhos nas proximidades para se verificar se alguma, ao ser ligada, introduzirá algum ruído nas medidas.

Como as interrupções de energia elétrica são muito frequentes deve-se cuidar para que aqueles aparelhos que não possam ser religados novamente ou porque se danifiquem ou porque percam as informações já coletadas tenham relés de proteção contra religações.

Sem dúvida, são também desejáveis alarmes ou relés de proteção para os casos de tensão muito alta ou muito baixa.

Finalmente, todos os aparelhos em uso devem ser mantidos sem as coberturas de plásticos nas suas caixas próprias, evitando-se muita proximidade um do outro. Essas proximidades, assim como a existência de papéis ou livros sobre os crivos de ventilação superiores, ou debaixo dos aparelhos prejudicam seu sistema de ventilação, modificando-lhes as características ou, até, danificando-os. Ao contrário, todos os aparelhos que não estejam em uso devem ser cuidadosamente cobertos com suas capas de plásticos.

#### 4.1.1. Radiação ambiental e cósmica

É um problema comum a todos os sistemas de detecção e de medida de radiação em níveis moderados e

baixos. Consiste em contagem espúria, causada essencialmente por gamas provenientes de radioatividade natural de substâncias do detector e de suas vizinhanças, incluindo materiais de blindagem. Picos de baixa intensidade desse tipo de contagem são superpostos ao contínuo causado por "Bremsstrahlung" e radiação cósmica penetrante. É de se esperar que a introdução de absorvente adicional em torno do detector reduza os gamas exponencialmente mas o contínuo se mantenha relativamente inalterado (120).

A radiação cósmica penetrante é proveniente da interação da radiação primária de altíssima energia (essencialmente de prótons, alfas ou núcleos leves de  $10^{12}$  a  $10^{17}$  eV) com as partes superiores da atmosfera e dando em consequência várias partículas secundárias - (núcleons, mésons  $\pi^0$ , híperons anti-partículas etc.). Estas, por sua vez, se multiplicam rapidamente, formando um feixe que atinge uma área de cerca de  $1\text{m}^2$  no nível do mar (op. cit.). Os mésons  $\pi^0$ , que são produto de vários tipos de reações ou de desintegrações, também são capazes de iniciar um tipo especial de cascata (cascata fóton-elétron) cujos componentes se espalham por uma área que pode ultrapassar  $500\text{m}^2$ . Aí já apareceram mésons  $\mu$  muito penetrantes, os últimos a serem absorvidos. Como essas cascatas fóton-elétron têm dimensões muito maiores do que o feixe central, elas constituem o maior problema de radiação cósmica. Em compensação, como são coincidentes dentro de  $1\mu\text{s}$ , seu efeito pode ser bastante reduzido por técnicas de anticoincidência. Os fótons mais penetrantes podem também ser eficientemente reduzidos por blindagem (30cm de chumbo).

Também o "Bremsstrahlung", que de acordo com as expressões III.5 e III.1 é proporcional  $Z^2$  do

material absorvente, contribui para o aumento da contagem de fundo. Diante disso conclui-se que, junto ao chumbo, deve haver uma parede de material de baixo Z.

Para estudos a energias mais baixas pode haver necessidade de se blindarem os raios-X característicos do Pb produzidos por interação de radiação cósmica ou da própria amostra a ser medida.

Também o nível de radioatividade local tem influência decisiva na contagem de fundo. Deve-se tanto a radioisótopos naturais como a artificiais.

Entre os radioisótopos naturais citam-se, como mais importantes, os das famílias do urânio e do tório, bastante abundantes nas rochas mais ácidas, como o granito. A contribuição do  $\text{Ac}^{228}$  e do  $\text{Tl}^{208}$  na Guanabara é facilmente notada (102).

O  $\text{K}^{40}$ , isótopo radioativo do potássio, é bastante abundante.

Também os produtos de fissão presentes na atmosfera, como  $\text{Sr}^{90}$ ,  $\text{Cs}^{137}$ ,  $\text{Zr-Nb}^{97}$ ,  $\text{Ru-Rh}^{103}$ ,  $\text{Rh}^{106}$  e  $\text{Kr}^{85}$  são comuns.

O chumbo e o alumínio normalmente apresentam radioatividade bastante alta e por isso devem ser escolhidos cuidadosamente. Já o cobre, o ferro e substâncias orgânicas são praticamente inativos.

#### 4.1.2 Problemas com amostras e dos padrões

Um dos requisitos fundamentais dos métodos de análise é que a contribuição de um dado nuclídeo por unidade de massa desse nuclídeo na faixa do espectro em

que vai ser analisado seja independente da composição da amostra. Como se verá, essa condição não é muito fácil de ser cumprida.

As primeiras dificuldades começam no preparo dos padrões e das amostras a serem analisadas. Os padrões têm de ser tão puros quanto possível e de sofrerem o mínimo manuseio para se evitar qualquer contaminação. Traços de impurezas que se ativam fortemente estão, às vezes, presentes nos padrões mais puros. Não há outro remédio senão deixar a impureza decair, se ela tiver - meia-vida bem menor do que o padrão ou identificá-la e fazer sua subtração.

TROMBKA e SMADEBECK<sup>119</sup> encontraram Na em um de seus padrões de Cr e As nos padrões de Mn, Sc e I.

Os frascos de irradiação são problema de todos os dias. Em cada nova batelada deve ser verificada a presença de impurezas. A troca de frascos de padrões antes da contagem é uma necessidade. Soprar o  $A^{41}$  formado do ar é também aconselhável.

Também é boa norma não se trabalhar com materiais de densidades ou de propriedades nucleares macroscópicas muito diferentes nem com amostras de formas muito variáveis. Amostras diferentes sob esses aspectos serão irradiadas diferentemente (49) seja pelo seu efeito desigual sobre o fluxo de nêutrons como na depressão nas proximidades da amostra, na auto-blindagem e no poder de moderação.

A densidade, o número atômico e as dimensões variáveis têm influência também na contagem se estiverem medindo gamas de energia baixa, já que haverá dife

renças de auto-absorção e de posicionamento fonte-detector. Também são importantes no caso, muitíssimo frequente, de existirem emissores beta nos padrões ou na amostra. Esses betas sempre produzirão quantidades de "Bremsstrahlung" dependentes de sua composição e poderão mesmo penetrar no cristal. Pode-se evitar que penetrem no detector colocando-se uma placa de plástico espessa entre este e a amostra. Haverá, todavia, sempre alguma contribuição do "Bremsstrahlung" especialmente se os betas forem de alta energia. TROMBKA<sup>118</sup> lembra que para desdobramento é necessário um padrão para "Bremsstrahlung".

Tanto no caso da presença de betas de alta energia como no caso de materiais muito densos é bom evitar-se a análise baseada em gamas de energias muito baixas.

É claro que nem todos os métodos de análise sofrem da interferência de todos os fatores. Os métodos mais simples como os baseados na medida de áreas são, é claro, menos sensíveis a vários problemas como impurezas nos padrões e nos frascos de irradiação, "Bremsstrahlung" e contagem de betas.

ROUTTI e PRUSSIN<sup>104</sup> chamam a atenção para o fato de que os erros e incertezas da análise de um espectro de altura de pulsos de semicondutores não se propagam a outras partes, não existindo uma função resposta extensiva. Isso reduz consideravelmente a precisão das técnicas de análise que não passam de medidas de áreas.

A reprodutibilidade de posicionamento da amostra com relação ao detector só se consegue satisfatoriamente em dois casos extremos - cristal de poço com

fonte bem no seu interior e fonte afastada. A primeira opção é incompatível com a eliminação de betas de alta energia sem muito sacrifício de volume útil e a última é incompatível com alta eficiência de contagem, fator que, sem dúvida, permitirá retirada de maior informação da amostra num mesmo tempo.

#### 4.1.3 Detector, fotomultiplicadora e preamplificador

Este conjunto é o mais sensível a efeitos externos devendo ser instalado, devidamente blindado contra radiação cósmica e ambiental, em local bem protegido contra vibrações, campos magnéticos intensos, umidade e variações de temperatura. É o principal causador de um dos problemas mais sérios da análise de espectros - as variações de zero e de ganho. Essas variações consistem na alteração da curva de calibração seja por mudança de inclinação, seja por deixar de passar no zero.

Os manuais de instrução devem ser consultados antes de se ligar qualquer terra a este sistema posto que isto pode fazer mais mal que bem. Também se deve ter em mente que em alguns casos o preamplificador é alimentado pela mesma linha que leva o sinal ao amplificador.

Como se não fossem suficientes as dores de cabeça causadas pelas instabilidades e pelo ruído inevitável há também o problema de uma contribuição devida ao efeito Compton que toma informação que poderia estar no fotopico, assim caracterizando melhor o espectro, abastardando-a, espalhando-a quase caoticamente por uma região que compreende mais da metade do espectro, na maior parte das vezes.

#### 4.1.3.1 Estabilização de ganho e de zero

O sistema cristal-fotomultiplicadora-preamplificador certamente não é o único responsável pelo sério problema de falta de estabilidade. Mas, como, também certamente, é o maior culpado pela falta, todas as discussões relativas a sua solução serão apresentadas neste item.

São inúmeros os trabalhos no sentido de resolver o problema ou, de alguma forma, minorá-lo. FITE et alii<sup>43</sup>, em 1962, lembraram da impossibilidade de comparação de amostra e padrões para fins analíticos se não forem ativadas e contadas em condições idênticas e mostraram que as razões da deriva (drift) eram a fotomultiplicadora e sua fonte de alimentação. Aqueles autores discutem então alguns dos processos então conhecidos. O processo de Waard consiste em acoplar-se um analisador linear na saída do amplificador linear do sistema fazendo-o passar de um lado para outro de um pico de referência. A diferença de contagem é utilizada para corrigir a tensão da fotomultiplicadora. A idéia de Scherbatskoy é colocar uma fonte de alfas num guia de luz de lucite entre o cristal NaI e a fotomultiplicadora. Os pulsos que saem do analisador linear são retificados e geram um sinal que corrige a tensão da fotomultiplicadora. Nenhum dos métodos corrige o zero nem compensa a instabilidade do multicanal.

Fite e seus colaboradores foram então mais longe usando Hg<sup>203</sup> como fonte de raios- $\gamma$  de 279keV para energias baixas e Pu<sup>239</sup> para energias altas (o alfa dá um pulso correspondente a um gama de cerca de 3MeV) e tirando as informações diretamente da memória magnética do

analisador multicanal. A primeira controla o discriminador de nível baixo do digitalizador enquanto que a segunda contra a alta tensão.

Tentaram, ao mesmo tempo, utilizar vários tipos de fontes luminosas, mas não foram felizes.

GUINN e LASCH<sup>49</sup> culpam as fotomultiplicadoras por variação de ganho com a taxa de contagem, anomalia já apontada por vários pesquisadores, desde 1947. Confirmaram também afirmativas de COVELL e EULER<sup>21</sup> de que a deriva é desprezível a tensões baixas, mas indo a mais de 1% com fotomultiplicadora Dumond 6363 com cristal cilíndrico de 3x3' e um analisador RIDL transistorizado de 400 canais.

Observaram também variação a longo termo resultante de contagens altas e recuperação lenta da fotomultiplicadora.

Não encontraram variação instantânea mensurável de resolução, mas, para uma contagem de longa duração observaram a diminuição da resolução aparente do início, devido a variação de ganho, seguida de melhora devido a estabilização de ganho.

Achavam que bem pouco de deriva é tolerável. O máximo não deveria passar de 1/4 a 1/2 canal em 200 para que o espectro pudesse ser analisado por técnicas simples de desdobramento ou pelo uso de computadores.

Suas regras para minimizar a variação de ganho são muito interessantes:

- Operar a fotomultiplicadora na menor tensão admissível e no máximo ganho do amplificador;

- não contar fontes muito ativas por tempo mais longo do que o necessário para a acumulação de estatística suficiente;

- fazer a triagem das amostras num outro contador com o qual se mede a ordem de grandeza de sua atividade. Se a amostra for muito ativa, deixá-la esfriar, tirar dela uma alíquota ou abandoná-la;

- empregar um absorvente de plástico (~1cm) entre a amostra e o cristal eliminando o "Bremsstrahlung" que, além de ser indesejável por outras razões, diminui a taxa de contagem;

- evitar a variação de ganho independente do tempo a longo prazo por verificações frequentes;

- se necessário utilizar um estabilizador de ganho como o de Scherbatskoy ou o de Fite;

- empregar uma fotomultiplicadora de tipo sabidamente menos sensível a este tipo de deriva, como EMI e

- manter todo o equipamento numa sala bem termostaticada e ventilada.

COVELL<sup>20</sup> sugere mais uma meia dúzia de regras entre as quais deixar o instrumento ligado continuamente.

DUDLEY e BEN HAIM<sup>30</sup> também se preocuparam com o problema da estabilização, mostrando que uma variação de ganho que produza um desvio de um pico de 0,1 $\sigma$  dá origem a dois falsos picos de áreas iguais a 7% do primeiro, um positivo de um lado e o outro positivo de outro lado do pico principal a uma distância  $\sigma$ . O alargamento de 10% dá origem a dois picos positivos simétricos com 10% da área cada um.

DUDLEY e SCARPETTI<sup>31</sup> em 1964 idealizaram um estabilizador que utiliza uma fonte de referência, como tório (Salmon usou Ru<sup>106</sup>) que tenha gamas de energias baixa e alta com beta em coincidência. Colocadas essas fontes perto do cristal os gamas que nele penetram provenientes dela são distinguidos de quaisquer outros pelos betas coincidentes. Assim, as energias dos gamas são medidas; as informações não são levadas à sua memória mas aos circuitos de estabilização que ajustam o zero por meio de tensões aplicadas no discriminador do analisador e nos dinódios da fotomultiplicadora. As condições de estabilização não são alteradas por mudanças no espectro experimental.

Em 1967, DETOURNE<sup>28</sup>, apresentando um estabilizador, lembra que há duas famílias deles. A família analógica de aparelhos simples e de comportamentos limitados e a família numérica, mas complexa, substituíveis, em parte, por um computador em linha.

BROWN e DAVIS<sup>11</sup>, em 1968, afirmam que os estabilizadores internos já eram tão bons que dispensavam os externos. Entretanto, MATOBA e KUMABE<sup>81</sup>, em 1969, comentam que as causas de instabilidades eram as temperaturas de cada circuito e suas fontes de alimentação. Mesmo que cada um desses circuitos tiver bom desempenho não se conseguirá alta resolução, por causa de inúmeros parâmetros que causam a instabilidade do sistema. É, assim, desejável que o sistema seja controlado em conjunto e reduzir os efeitos de instabilidade a uma fração do fator de estabilidade do sistema. Usam um pico da própria amostra, com detector de Ge(Li) e conseguem um fator de estabilidade de  $138 \pm 15$  e a instabilidade de  $0,2\%/10^{\circ}\text{C}$  no preamplificador. Para isto tomam uma infor

mação binária no digitalizador do analisador de altura de pulsos transformando-a em sinal erro analógico e introduzindo-o no gerador de rampa do referido digitalizador.

#### 4.1.3.2 Efeito Compton

Já se mencionou, neste trabalho, que um grande número de interações no cristal se faz sempre através do efeito Compton. A distribuição de energia dos elétrons que recuam é contínua desde zero até o valor dado pela expressão IV.1. O espectro de pulsos, então, com as dispersões da fotomultiplicadora, se torna numa grande faixa contínua, quase nada característica.

Os esforços para a eliminação ou, pelo menos, diminuição da contribuição do efeito Compton já vêm sendo feitos há bastante tempo.

FITE et alii<sup>43</sup>, em 1962, fizeram um estudo extensivo do assunto. Segundo eles, realmente todos os processos se baseiam numa das idéias seguintes:

- detectar o gama que sofreu Compton no próprio cristal;

- detectar o gama emergente com outro sistema eliminando o pulso do detector principal por anti-coincidência e

- detectar o gama emergente com outro sistema equalizado ao principal e subtrair eletronicamente as contagens obtidas.

A primeira idéia leva à utilização de cristais grandes com os quais, entre outros problemas, há perda de resolução.

A terceira, com NaI e antraceno, por exemplo, sofre de outros males não menos graves, como de não-linearidades de energia e da dificuldade de equalização simultânea em contagem e em altura de pulsos, devido a derivas de ganho.

Dentro da segunda possibilidade LAM<sup>73</sup>, em 1965, tentou uma técnica baseada na utilização de dois cristais com características de pulso diferentes. Um cristal de NaI(Tl), primário, mais rápido, é visto por uma fotomultiplicadora através de outro cristal, de CsI(Tl), mais lento. Se acontecer que o gama produza efeito Compton no NaI e que seja absorvido no CsI este adicionará uma componente lenta no pulso, que poderá ser utilizada para a eliminação eletrônica do pulso indesejável. A redução observada foi excelente mas houve também redução dos fotopicos de baixa energia.

Ainda dentro da mesma linha se colocam os trabalhos de FITE et alii<sup>43</sup> utilizando grandes cristais de plástico como secundários. Os dois sistemas são ligados em anti-coincidência.

Daí para cá grande número de trabalhos foi publicado sobre a utilização de montagens de anti-coincidência, especialmente devido ao interesse de supressão de efeito Compton na detecção com Ge(Li).

Citar-se-ão somente alguns dos trabalhos mais recentes.

EULER, COVELL e YAMAMOTO<sup>38</sup> fizeram uma montagem para energias até 3MeV consistente de dois sub-sistemas idênticos, cada qual de um cristal e fotomultiplicadora colocados um diante do outro. Entre eles é posto um sistema supressor de retro-espalhamento

(backscattering) dentro do qual é colocada a amostra. Cada sub-sistema consiste de um cristal anular de  $13 \frac{1}{2}$  e aproximadamente  $6 \frac{1}{2}$  polegadas de diâmetro por  $6 \frac{1}{2}$  de altura. Um cristal cilíndrico, de aproximadamente  $6 \frac{1}{2}$  polegadas composto de 4 polegadas de NaI(Tl), do lado da amostra, ópticamente acoplado a um de 2 polegadas de NaI inativado (guia de luz), é permanentemente inserido no orifício do cristal anular. Os diâmetros aproximados de  $6 \frac{1}{2}$  polegadas são tais que um espaço vazio de  $\frac{3}{32}$  de polegadas que foi então preenchido com MgO para desacoplar ópticamente o cilindro do anel e dar o máximo de reflectância. O cristal de supressão de retro-espalhamento é cilíndrico de 9 polegadas de diâmetro por  $1 \frac{3}{4}$  de altura e com um furo central, para amostra, de  $1 \frac{1}{2}$ . A amostra é introduzida por um furo retangular de  $1 \frac{1}{2}$  polegadas de largura por  $\frac{3}{8}$  de altura. Foram utilizados 6 fotomultiplicadoras de 3 polegadas casadas para cada sistema de supressão de Compton (externo) e uma de 5 polegadas para o primário (interno). O sistema de retro-espalhamento era visto por 4 fototubos de  $1 \frac{1}{2}$  polegadas. O sistema pode operar de diversas maneiras.

Cooper e colaboradores (19), que citam 14 artigos publicados entre 1965 e 1968, descrevem uma montagem de anti-coincidência para trabalho com detector de Ge(Li) de  $20\text{cm}^3$ . O detector secundário é um cilindro de 26 polegadas de diâmetro por 24 de espessura de NE 102 (plástico) com um poço de  $3 \frac{1}{4}$  de diâmetro. Conseguem uma redução de um fator superior a 10 no Cs<sup>135</sup>.

CHURPTE et alii<sup>26</sup> descrevem um sistema NaI(Tl)-Ge(Li) que deu um fator de 6,5 no Cs<sup>135</sup>.

#### 4.1.4 Calibração

É de maior interesse para a análise dos espectros de NaI(Tl) por computador que eles sejam obtidos exatamente nas mesmas condições. As pequenas flutuações, devidas às variações de temperatura e mesmo do envelhecimento dos componentes têm que ser corrigidas frequentemente.

COVELL<sup>20</sup> aconselha uma série de medidas diárias com finalidades corretivas e preventivas.

Pensa-se como CROUCH e HEATH<sup>23</sup> que as calibrações diárias de zero e de ganho são suficientes. Uma das razões dessa maneira de pensar é que a estabilidade dos aparelhos atuais já é bem melhor do que naquela época. Outra razão é que, por aqui, quase nunca se passa uma semana sem faltar energia elétrica.

A calibração melhor se faz com um gerador de pulsos de precisão. A técnica mais simples e exata consiste em se escolherem dois canais contíguos no início e dois no fim do espectro. O ajuste deve ser tal que os dois canais iniciais registrem a mesma contagem de pulsos de tensão mais baixa e os do fim se comportem analogamente com os pulsos de maior tensão.

Na falta do gerador de pulsos pode-se usar uma fonte radioativa com duas energias (no mínimo) e proceder-se de forma análoga com canais nos flancos dos picos.

Em qualquer dos casos é interessante anotar-se a correspondência entre a unidade de graduação do potenciômetro e o desvio obtido nos canais para referência futura.

Obviamente, a calibração não terá sentido se não for capaz de acusar desvios de, pelo menos, uma ordem de grandeza melhores do que o desvio indicado pelo fabricante para 24 horas.

BARAN<sup>6</sup> gera uma matriz de calibração de espectros com 9 radioisótopos, indo de 20 a 1200 keV.

A calibração de espectros de detectores de semicondutores é um problema muito mais sério. ROUTI e PRUSSIN<sup>104</sup> lembram que os desvios na resposta basicamente linear do preamplificador dão origem a não-linearidades integrais que podem ir a algumas partes por mil e devem ser levadas em conta na calibração precisa da energia. Sugerem a utilização de vários pontos de calibração efetuando a interpolação entre eles (ou, então, um ajuste polinomial).

SILVEIRA<sup>110</sup> descreve e lista um programa de computador para calibração por uma reta, por uma parábola ou por uma cúbica.

#### 4.1.5 Erros grosseiros

Evidentemente, como se quer confiar nos resultados, deve-se seguir um conjunto mínimo de boas normas de trabalho e de atenção. Sem isto nada pode ser feito.

Há entretanto alguns tipos de erros não tanto óbvios que podem e devem ser evitados à custa de um pouco mais de atenção. Os mais importantes em espectrometria gama talvez sejam os devidos à perda de informação da memória do analisador que são facilmente revela-

dos pela presença de pontos, no osciloscópio ou no gráfico, muito fora de sua posição média.

Em geral, o número de observações com desvios de  $3\sigma$  é mais ou menos grande devido ao grande número de dados mas, em média, haverá somente um desvio superior a  $4\sigma$  em cada  $1,4 \times 10^4$  dados (distribuição normal). Se o número de canais com erro for pequeno, um a dois por espectro, não haverá o menor mal em substituí-los pela média dos vizinhos. Se for grande terão que ser abandonados ou, o que é melhor, toda a medida deverá ser repetida.

#### 4.2 Medidas de áreas de picos

Diante do exposto, quando se fez a formulação do problema, concluiu-se que a composição do espectro poderia ser determinada se as áreas dos fotopicos pudessem ser medidas. Há entretanto certa dificuldade de se determinar qual é a área a ser medida quando ela está superposta a um contínuo de Compton.

Para a solução deste problema há uma gama de processos, uns tomando alguns segundos do operador, outros já utilizando grandes computadores. O critério de escolha depende um pouco de ser o pico de um cristal de NaI(Tl) ou de Ge(Li) mas, depende muito mais do problema específico a ser resolvido, de sua urgência, do número de amostras, da precisão desejada e, é lógico, da maior ou menor facilidade de computação no local.

Nos casos mais simples o operador dificilmente se sujeita a procurar, mesmo em suas anotações, como é o método deste ou daquele autor - ele inventa um processo, utiliza o seu bom senso, que, segundo Descartes, é o melhor, e, regra geral, chega a bons resultados. A experiência tem mostrado ao autor deste trabalho que a familiaridade do técnico com as curvas que obtém o habilita, frequentemente, para marcar no gráfico, à mão livre, até onde vão as interferências, delimitando perfeitamente a área de seu interesse. O problema se resolve então, facilmente, com uma máquina de calcular ou um planímetro. Evidentemente, a delimitação de áreas se complica muito mais quando se pretende realizar um programa para computador.

Feita a demarcação da área, ainda pode haver algum problema quando alguma das coordenadas não é linear.

É sabido que os cristais de cintilação - dão picos aproximadamente gaussianos (100). Portanto os métodos baseados em curvas normais são, em princípio, bons.

LUKENS<sup>78</sup> publicou um método baseado na medida da resolução no pico, seguida da grandeza S, desvi os padrões por canal, e das áreas medidas com as áreas da curva normal. Pôde montar sistemas de equações.

STEFFENS et alii<sup>113</sup> recomendam um método do gráfico de picos baseados no intercepto da tangente de inclinação máxima com o eixo de simetria da gaussiana. Com isso, constroem as curvas, uma a uma.

Em geral, acredita-se mais nos métodos numéricos que, frequentemente, permitem até o cálculo das

variâncias. Entretanto, muitos deles poderão pecar por tendenciosidade se não forem acompanhados graficamente.

YULE<sup>122</sup> discute o método clássico (Fig. IV.2) e o de Covell (Fig. IV.3) acentuando que, para espectros de Ge(Li), as perdas de resolução causavam sérias perdas, a menos que fossem tomadas precauções especiais na seleção dos canais limites, caso em que é muito exato. O método clássico, continua Yule, que seleciona canais limites onde o pico se torna não distinguível do ruído de fundo ou do contínuo de Compton de energia mais alta é igualmente exato e consideravelmente mais fácil de ser melhorado.

THOMPSON<sup>117</sup> trabalhando análises de rotina com detector de Ge(Li) utiliza as expressões:

$$A = A_{tot} - (A_1 + A_2) \frac{L}{2N}$$

$$\sigma(A) = \left[ A_{tot} + (A_1 + A_2) \frac{L^2}{4N^2} \right]^{1/2}$$

Símbolos mostrados na Fig. IV.4 .

Guzzi e colaboradores (50) utilizaram método muito parecido para computador.

Muito mais requintados foram CIAMPI, DADDI e D'ANGELO<sup>17</sup> que supuseram o pico gaussiano, distribuição de Poisson em cada canal e estimaram os parâmetros pelo método da máxima verossimilhança.

Também INOUE<sup>62</sup> propôs um método que serve para NaI e que se estende a espectros de Ge(Li).

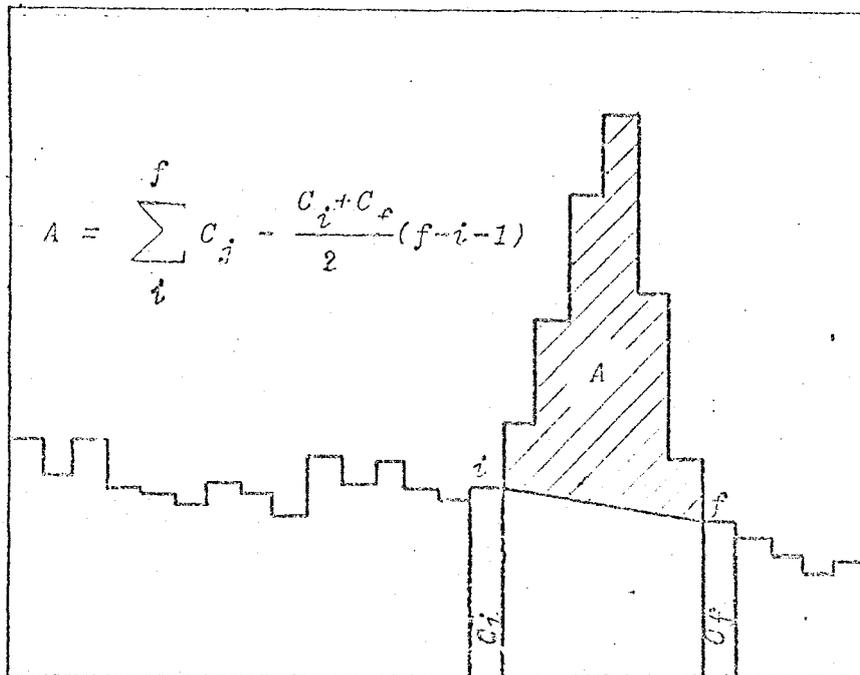


FIGURA IV-2: Determinação da área de um pico pelo método clássico. Os canais  $C_i$  e  $C_f$  representam os pontos em que o pico se torna indistinguível do ruído de fundo.

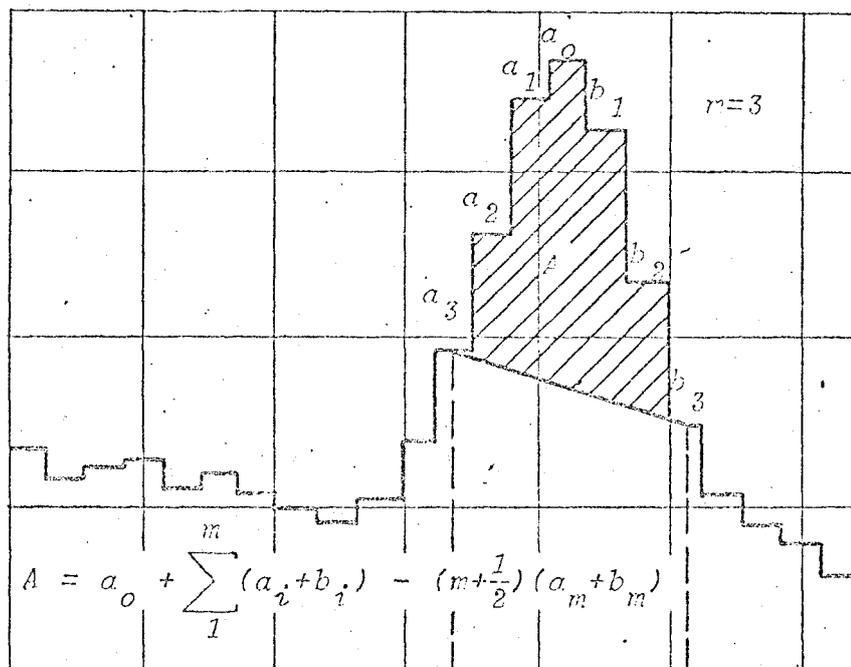


FIGURA IV-3: Determinação da área de um pico pelo método de Covell. A partir do canal de maior contagem  $a_0$  selecionar-se  $n$  canais superiores e  $m$  inferiores.

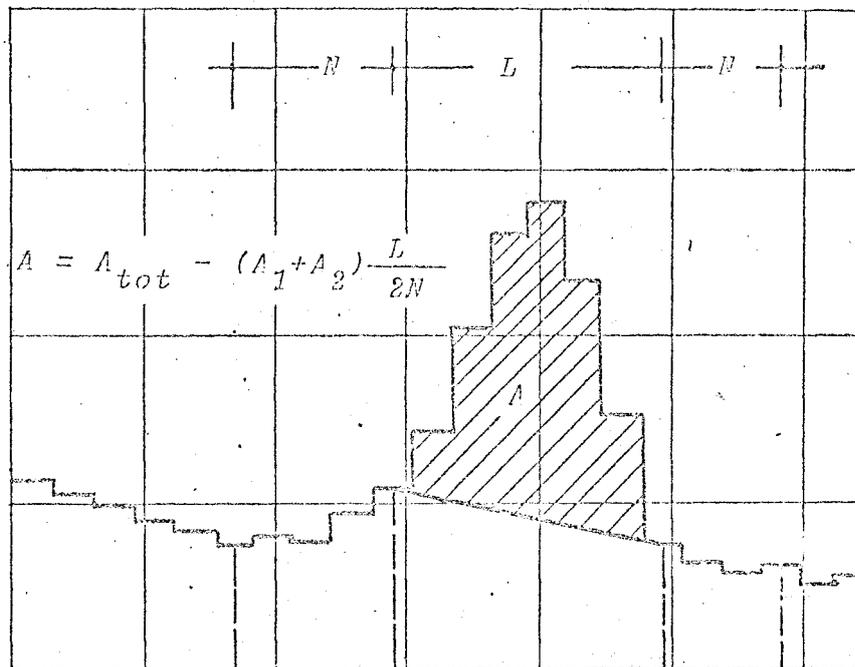


FIGURA IV-4: Determinação da área de um pico pelo método de Thompson.

ROUTTI e PRUSSIN<sup>104</sup> publicaram um método para estudo dos picos de espectros de Ge(Li) supondo que eles se compõem de uma gaussiana concordante com uma exponencial simples.

#### 4.3 Alisamento de dados

Como se sabe, o espectro de pulsos de uma substância, tal como sai do multicanal, constitui-se de uma série de dados frequentemente obtida com uma estatística pobre. Os referidos pontos se dispõem de um lado e de outro da curva função resposta do sistema com desvios relativamente grandes. Com isso, operações que seriam bastante simples, como a determinação da energia de um pico, se tornam quase impraticáveis com erro pequeno se não houver um alisamento prévio dos dados. Também análises futuras como aplicação do método dos mínimos quadrados e cálculo correto de variâncias dos estimadores poderiam ser simplificados.

Justamente por ser um tratamento que melhora a apresentação do conjunto de dados, ele tem sido utilizado um tanto indiscriminadamente. Mal interpretado, nada tem sido estudado sobre algum benefício real dos cálculos. Parece que parte das controvérsias surgidas na análise de espectros tem sido causada pelo alisamento.

Já em 1962 FITTE et alii<sup>43</sup> começaram alisar espectros de multicanais utilizando polinômios de 3º grau em 5 pontos o que dava:

$$a_0 = \frac{1}{35} \left[ -3, 12, 17 \right] . \quad (\text{IV.9})$$

Visavam com isto, especialmente, suprimir a parte manual, humana, que permite eliminar dos estudos os espectros com dados obviamente errados.

Ainda nesse sentido, observando que a transformada de Fourier de uma curva normal é outra normal e que os picos são gaussianos, tentaram um filtro gaussiano com largura dependente da energia.

Pretenderam haver mostrado que o alisamento permite a analisadores de pequeno número de canais dar resultados equivalentes aos de analisadores 5 vezes maiores. Esta é uma das más interpretações de alisamentos indicadas neste trabalho.

FERGUSON<sup>41</sup> também utilizou polinômios em 7 canais mas não se satisfez e passou a utilizar séries de Fourier.

NIFENECKER e PERRIN<sup>89</sup> propuseram um método de alisamento minimizando a covariância do sinal de canais vizinhos com as condições acessórias de que conhecem a variância do sinal, de que não há correlação de ruídos de canais vizinhos e nem de ruído com sua derivada.

Outra aplicação do alisamento de curvas na análise de espectros é na pesquisa de picos e na determinação de sua energia. YULE<sup>122</sup> se interessou pelo assunto e comentou que o melhor processo consiste no alisamento da derivada primeira que passa por zero no pico. Segundo ele, neste caso, as primeiras diferenças alisadas teriam os valores:

$$E_i = \frac{1}{10} (-2C_{i-2} - C_{i-1} + C_{i+1} + 2C_{i+2})$$

em que os  $C$  são as contagens.

#### 4.4 Desdobramento

É o método mais intuitivo de resolução de espectros. Como já se viu ele se baseia na subtração da contribuição da componente que já tenha sido determinada.

Um método razoavelmente preciso, se bem que bastante trabalhoso, de se efetuar o desdobramento, é o gráfico. Dentre outras variantes, pode ser realizado com papéis semi-log (68) idênticos transparentes, nos quais os espectros de padrões e amostras são representados com o número dos canais nas abcissas (linear) e as taxas de contagem em ordenadas (log), todos medidos com o mesmo ganho e com o ruído de fundo descontado. Identificam-se todos os picos possíveis da amostra com os dos padrões. Coloca-se o espectro do padrão de maior energia presente na amostra num vidro plano translúcido iluminado na outra face e, por cima, o espectro da amostra. Mantendo os eixos das ordenadas superpostos, superpõe-se, também, o pico de maior energia da amostra ao do padrão. Lê-se o valor que a ordenada 1 do padrão indica no gráfico da amostra - esse número indica quantas vezes a amostra é mais ativa do que o padrão. Calcula-se a diferença de contagens de cada canal (amostra menos padrão) e marca-se o novo espectro no gráfico da amostra, tudo em

escala logarítmica. Com o novo espectro subtrai-se ou -  
tro padrão e, assim, até o pico de menor energia, se pos-  
sível.

Provavelmente, todos os analisadores multi-  
canais modernos dispõem de sistema de contar negativamen-  
te. Com a amostra contada na memória marca-se o tempo  
de contagem negativa de cada padrão até que seus picos  
característicos desapareçam. Os tempos de contagem são  
inversamente proporcionais à quantidade de nuclídeo ra-  
dioativo.

Alguns dispõem de sistema de soma ou de  
subtração de múltiplos e de submúltiplos de padrões, es-  
tando estes gravados em fita magnética.

Em ambos os casos deve-se efetuar a subtra-  
ção até que, na região do pico o número médio de conta-  
gens acima de zero nos canais seja, aproximadamente, i-  
gual ao das abaixo de zero. Esta observação é importan-  
te pelo fato de que, devido ao aumento da dispersão (ab-  
soluta) a contagens mais altas, quando se faz a subtra-  
ção correta, se tem a sensação de enxergar, ainda, um pe-  
queno pico positivo e outro negativo simétrico.

Os espectros padrões para o desdobramento  
em computadores são obtidos de duas maneiras:

- ajuste de parâmetros a uma função respos-  
ta experimental de um gama monoenergético em função da  
energia e

- combinação de funções respostas experi-  
mentais de gamas individuais monoenergéticos.

Freqüentemente se utiliza do método dos mĩ-  
nimos quadrados para os ajustes das curvas. Este fator,

aliado à discussão estéril de cada uma das inúmeras funções respostas e da desagradável repetição de partes comuns dos dois métodos de análise, que são muitas, sugeriu que os problemas estatísticos somente fossem postos no parágrafo seguinte. Pequenas analogias permitirão - que as soluções sejam estendidas ao caso de desdobramento. Evidentemente há uma diferença básica entre os dois métodos - o método dos mínimos quadrados propriamente dito dispensa a função resposta analítica, razão pela qual o problema é resolvido com uma única aplicação do método e os únicos parâmetros procurados são as concentrações.

FERGUSON<sup>41</sup>, em 1963, descreveu um programa que já estava sendo utilizado havia vários anos (42), que era capaz de resolver 15 componentes num espectro de 100 canais dadas as energias, ou de calcular as intensidades e as energias, se estas fossem conhecidas em primeira aproximação.

Numa parte inicial calculava coeficientes de polinômios que representavam o espectro partindo de espectros de gamas puros, no máximo 6, que cobrissem a região de interesse. Esses espectros eram alisados, integrados, normalizados e transformados em representação polinomial. Para isso, eram subdivididas em 4 porções, cada uma sendo representada por um polinômio de nono grau (combinação linear de polinômios de Tchebychev, que depois, era transformada em polinômios ordinários).

Numa segunda parte fazia o ajuste do espectro dado pelo método dos mínimos quadrados em termos de espectros que o computador gerava a partir dos 4 polinômios.

Este era um dos problemas típicos de re

apresentação de um elemento, ou de uma mistura, a partir de seus gamas. Entretanto, prestou-se já à análise elementar porque a contribuição de um gama (monoenergético) também é proporcional à quantidade do elemento presente.

Uma novidade muito interessante de FERGUSON foi de calcular os pesos no método dos mínimos quadrados a partir dos valores calculados, e não da maneira convencional que produzia uma tendenciosidade para menos nos ajustes. Supôs a estatística de Poisson em cada canal.

TROMBKA<sup>118</sup>, em 1963, analisa um espectro a partir de componentes monoenergéticos pelo método dos mínimos quadrados. Admite até 40 gamas monoenergéticos em 250 canais. Discute um problema muito comum em trabalhos deste tipo que é o aparecimento de resultados negativos devidos a flutuações estatísticas grandes em estimativas de média pequena. Enfim, baseado num trabalho de BEALE<sup>7</sup>, sugere um método de eliminação das soluções negativas que consiste em se considerarem, inicialmente, só dois componentes, eliminando um deles se o coeficiente der menor do que zero. Adicionar um componente de cada vez, repetindo o processo até que todos os componentes tenham sido levados em conta.

Sintetizado o espectro, Trombka passou à análise de misturas de elementos, com o mesmo formalismo, obtendo resultados razoáveis.

Heath e colaboradores estudaram também intensamente o problema, praticamente de todos os pontos de vista (53,54,55,57). Consideram o ruído de fundo com forma invariável, de maneira que o correspondente à análise será um múltiplo do básico. Fizeram correção de ganho. No

cálculo dos pesos consideraram os erros nas variáveis in dependentes também. Incluíram opção para fixação de relação de intensidades.

CHESTER et alii<sup>15</sup> procuraram representar a função resposta relacionando a altura de pulsos com a energia do gama e arranjo geométrico chegando a estabelecer uma com 20 constantes.

Em 1964, SALMON<sup>105</sup> modificou ligeiramente a expressão de Chester passando-a a 10 parâmetros para incorporar a um programa geral de computador a técnica do desdobramento.

Em 1965, EMERY et alii<sup>37</sup> compararam os programas de SCHONFELD<sup>107</sup>, de HELMER et alii (57) e de SALMON<sup>106</sup> achando-os igualmente bons.

KOWALSKI e ISENHOUR<sup>72</sup> também imaginaram uma representação da função resposta por uma função analítica de 10 a 20 parâmetros.

Um trabalho muito interessante foi publicado por YOUNG e BURRUS<sup>121</sup> em 1968. Aqueles autores desenvolveram um processo de eliminação, de um espectro dado, de todas as características espúrias como contribuição do efeito Compton e picos de escape e ainda com a vantagem de poder ser realizado por pequenos computadores. Segue-se sua formulação matemática.

A distribuição de altura de pulsos de um espectrômetro de cintilação é relacionada ao espectro incidente pelas equações:

$$\int_0^{\infty} A_i(E') \phi(E') dE' = b_i + e_i \quad i = 1, 2, \dots, n$$

onde  $b_i$  é o número de pulsos registrados no  $i$ -ésimo canal de um analisador multicanal,  $e_i$  é o erro estatístico aleatório na contagem,  $A_i(E')$  é a função resposta do espectrômetro (a probabilidade de que uma fonte de fótons monoenergéticos de energia  $E'$  e de intensidade unitária resulte em contagem no  $i$ -ésimo canal) e, finalmente,  $\phi(E')dE'$  é o número de fótons da fonte de energia compreendida entre  $E'$  e  $E'+dE'$ .

Seja  $\tilde{\phi}(E)$  um espectro final relacionado com  $\phi(E)$ , mas com a parte espúria eliminada. Então,

$$\tilde{\phi}(E) = \int_0^{\infty} S(E, E') \phi(E') dE' , \quad (\text{IV.10})$$

em que  $S(E, E')$  é a função inerente de dispersamento de energias no processo de análise. Em outras palavras  $\tilde{\phi}(E)$  é o espectro com algum aviltamento gaussiano.

O problema é encontrar  $\tilde{\phi}(E)$ , dados os  $b_i$  estatisticamente incertos.

Como  $\phi(E)$  é não-negativa a expressão IV.10 implica em que  $\tilde{\phi}(E)$  varie pelo menos tão lentamente quanto  $S(E, E')$ . Por isto bastará que  $\tilde{\phi}(E)$  seja calculado em energias  $E_k$ ,  $k = 1, 2, \dots, n$ , onde os valores de  $E_k$  sejam suficientemente próximos (como 2 ou 3 por intervalo equivalente à resolução).

O problema principal na obtenção da solução é encontrar um conjunto de coeficientes  $U_{ik}$ ,  $k = 1, 2, \dots, n$  para cada uma das  $n$  funções respostas tais que

$$A_i(E') = \sum_{k=1}^n U_{ik} S(E_k, E') \quad . \quad (IV.11)$$

Pode-se obter uma grande simplificação, sem a obtenção dos valores numéricos de  $A_i(E')$ , aceitando-se a restrição de que os  $E'_k$ 's,  $k = 1, 2, \dots, n$ , serão as energias onde se encontram centrados, no canal  $k$ , os picos principais na curva de  $A_i(E')$  contra  $E'$ .

Substituindo a expressão IV.11 em IV.10 e trocando a ordem das operações integração com soma, tem-se:

$$\sum_{k=1}^n U_{ik} \left[ \int_0^{\infty} S(E_k, E') \phi(E') dE' \right] = b_i + e_i \quad ,$$

ou seja,

$$\sum_{k=1}^n U_{ik} \tilde{\phi}(E_k) = b_i + e_i \quad . \quad (IV.12)$$

O espectro estimado  $\tilde{\phi}(E)$  pode ser obtido diretamente de IV.12 tomando-se  $b_i$  como um estimador do segundo membro. Como não é necessário, nas equações IV.12, usar qualquer  $E_k$  menor do que o correspondente ao centro do pico de  $A_i(E')$ , aquelas equações têm uma forma triangular:

$$U_{11}X_1 + U_{12}X_2 + \dots + U_{1n}X_n \approx b_1$$

$$U_{22}X_2 + \dots + U_{2n}X_n \approx b_2$$

$$U_{nn} X_n \approx b_n$$

em que  $\tilde{\phi}(E_k)$  foi substituído por  $X_k$ .

Afim de facilitar o cálculo, trabalham com a diferença entre canais adjacentes, transformações correspondentes sendo feitas na matriz  $U_{ik}$ .

Havendo muitas fontes mono-energéticas, os coeficientes poderão também ser determinados pelo método dos mínimos quadrados. A interpolação é, entretanto, trabalhosa.

No programa de computador executado por eles, geram-se variações aleatórias normais em cada  $b_i$  for repetida  $r$  vezes, o desvio padrão em  $\tilde{\phi}(E_j)$  poderá ser estimado por

$$\sigma \left[ \tilde{\phi}(E_j) \right] = \frac{1}{r} \left\{ \sum_{p=1}^n \left[ \phi^{(p)}(E_j) - \bar{\phi}(E_j) \right]^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

em que  $\bar{\phi}(E_j)$  é a média dos valores observados  $\tilde{\phi}^{(1)}(E_j)$ ,  $\tilde{\phi}^{(2)}(E_j), \dots, \tilde{\phi}^{(n)}(E_j)$ .

Utilizam ainda um critério de eliminação de soluções negativas.

#### 4.5 Método dos mínimos quadrados

Já se mostrou, em várias ocasiões, como a técnica do mínimos quadrados tem imensa aplicação no estudo de espectros. Vários trabalhos foram feitos em medida de área de picos, vários outros em desdobramento e ainda outros serão vistos neste parágrafo. Não houvesse razões especiais, não se compreenderia o nome do método que será agora exposto, que poderia ser o do capítulo ou mesmo de todo este trabalho. Mas há, pelo menos, uma razão maior que supre a deficiência lógica - o uso. Além desta ainda há a justificativa de que surgiu quando se desenvolviam esforços enormes com métodos indiretos de desdobramento com volume imenso de cálculos visto que dependiam de uma função resposta difícil de ser obtida.

Diante do exposto acima, compreende-se que se reserve à expressão análise de espectros de altura de pulsos de misturas pelo método dos mínimos quadrados ao processo de determinação dos componentes presentes em termos de uma combinação linear de espectro de padrões dados, sendo os coeficientes determinados pelo método dos mínimos quadrados.

Existem duas variantes principais para a solução do problema. Uma delas foi imaginada por SALMON<sup>106</sup> e posteriormente desenvolvida por Parr e Lucas, Pasternack e Liuzzi (36,92,93,94,95,96), SMITH<sup>111</sup> e ECKHOFF<sup>32,33,35</sup> e vários outros e a outra é devida a ROSER et alii<sup>102</sup>. Conquanto ambas tenham certas limitações, seu interesse, sob diversos pontos de vista, é indiscutível.

## 4.5.1 Método clássico

Suponha-se que uma amostra radioativa seja contada durante um tempo  $t$  num analisador multicanal, que o espectro obtido seja  $I_i$ ,  $i=1,2,\dots,n$  sendo  $n$  o número de canais e que o ruído de fundo tenha dado o espectro  $B_i$ ,  $i=1,2,\dots,n$  durante o tempo  $t_b$ . As taxas de contagem no canal  $i$  serão, respectivamente,  $I_i/t$  e  $B_i/t_b$ , de maneira que a taxa líquida da amostra no canal  $i$  será

$$Y_i = \frac{I_i}{t} - \frac{B_i}{t_b} \quad (\text{IV.13})$$

Suponha-se, também, que a amostra contenha  $m$  componentes e que os espectros desses componentes padrões sejam conhecidos, isto é, que a taxa média contagem do  $j$ -ésimo espectro no  $i$ -ésimo canal seja  $\bar{X}_{ij}$ , que as condições de irradiação tenham sido as mesmas e que a massa do radionuclídeo presente seja unitária. Se a massa deste  $j$ -ésimo radionuclídeo na amostra for  $\theta_j$ , então, sua contribuição média no canal  $i$  será  $\bar{X}_{ij}\theta_j$ . Como estão presentes  $m$  componentes a taxa global média no canal  $i$  será

$$\sum_{j=1}^m \bar{X}_{ij}\theta_j,$$

e, como o valor observado foi  $Y_i$ , a cada canal se associará um erro aleatório  $e_i$ , ou seja,

$$Y_i = \sum_{j=1}^m \bar{X}_{ij} \theta_j + e_i . \quad (\text{IV.14})$$

Em notação matricial, se  $Y$  for a matriz  $(nx1)$  das observações, se  $\bar{X}$  for a matriz  $(nxm)$  dos padrões, se  $\theta$  for a matriz  $(mx1)$  das massas e se  $e$  for a matriz  $nx1$  dos desvios, então,

$$y = \bar{X}\theta + e . \quad (\text{IV.15})$$

Como os erros entre canais não são correlatos pode-se escrever que

$$E(e) = 0 \quad (\text{IV.16})$$

Por outro lado,

$$V(e) = E(ee') = \sigma^2 V, \quad (\text{IV.17})$$

em que  $V$  é uma matriz diagonal com elementos da diagonal principal

$$V_{ii} = \text{var}Y_i . \quad (\text{IV.18})$$

As equações IV.15, IV.16 e IV.17 são idênticas às equações II.51, II.52 e II.53. A expressão II.58 dá o estimador não tendencioso e de mínima variância enquanto que II.63 dá  $s^2$ , um estimador não-tendencioso de  $\sigma^2$

$$\hat{\theta} = (\bar{X}'V^{-1}\bar{X})^{-1}\bar{X}'V^{-1}y \quad (\text{IV.19})$$

$$V(\hat{\theta}) = (\bar{X}'V^{-1}\bar{X})^{-1}\sigma^2 \quad (\text{IV.20})$$

$$s^2 = \frac{1}{n-m} (y - \bar{X}\hat{\theta})' V^{-1} (y - \bar{X}\hat{\theta}) \quad (\text{IV.21})$$

Cumpra lembrar-se que, como a estatística de Poisson se aproxima da de Gauss se a média for alta, a distribuição de  $I_i$  e a de  $B_i$  serão aproximadamente normais. Com mais razão, ainda a distribuição de  $Y_i$  será aproximadamente normal e  $s^2$  terá distribuição de  $\chi^2$  com  $n-m$  graus de liberdade e se aplicarem as expressões II.70 e II.71, isto é, pondo

$$C = (\bar{X}' V^{-1} \bar{X})^{-1}, \quad (\text{IV.22})$$

então,

$$\sigma(\hat{\theta}_j) = \sigma \sqrt{C_{jj}} \quad (\text{IV.23})$$

$$t_j = \frac{\hat{\theta}_j - \theta_j}{\sqrt{s^2 C_{jj}}} \quad (\text{IV.24})$$

em que  $t_j$  tem a distribuição de Student com  $v=n-m$  graus de liberdade.

SALMON<sup>106</sup> descreveu algumas das vantagens desse método:

- é livre de erros subjetivos;
- adequado ao cálculo com computador;
- particularmente adequado aos casos com flutuações estatísticas grandes;
- todos os dados num espectro podem ser usados e não somente nas regiões de fotopicos;

- é possível a análise de picos superpostos;
- as variâncias e suas incertezas podem ser estimadas para cada resultado.

Realmente Salmon não afirmou tudo categoricamente como posto acima mas já não há dúvida de que apresenta aquelas vantagens.

Foi com esse modelo simples que o método ganhou toda a popularidade que, atualmente, desfruta. Há entretanto, alguns pontos que merecem estudos um pouco mais detalhados. Se bem que eles sejam interdependentes, tentar-se-á fazer seu tratamento um tanto sistemático.

#### 4.5.1.1 Espectros padrões

Uma das matrizes que aparecem no cálculo de  $\hat{\theta}$  é  $\bar{X}$ , dos espectros padrões, constituída das taxas médias de contagem dos padrões nos diversos canais, uma matriz sem erros estatísticos. A obtenção de  $\bar{X}$  tal como exige a teoria é impossível. O máximo que pode ser feito à primeira vista, é efetuar-se uma contagem de longa duração.

Não obstante se acredite que a maior parte dos autores tenha tratado seriamente do preparo dos padrões sob esse ponto de vista, são bem poucos os que como TROMBKA et alii<sup>119</sup> que sugerem longos tempos de contagem e medidas repetidas.

SMITH<sup>111</sup> foi provavelmente o primeiro a estudar o assunto mais seriamente sob o ponto de vista teórico, lembrando de início que, a rigor, a relação entre as variáveis é funcional. Assim, se num canal  $i$  os valores medidos  $X_{ij}$  diferirem de suas médias  $\bar{X}_{ij}$  por  $x_i$ , então,

$$Y_i = \sum_j X_{ij} \theta_j + (e_i - \sum_j x_{ij} \theta_j)$$

que não é um caso análogo ao anterior porque, agora,  $X_{ij}$  é uma variável aleatória e transformações como II.60 não mais ocorrem (o estimador é tendencioso) (Ver também KENDALL<sup>69</sup> e LINDLEY<sup>74</sup>).

Entretanto, Smith é quem diz, se

$$\text{var } e_i \gg \text{var } x_{ij}$$

e

$$\text{var } x_{ij} \ll \bar{X}_{ij},$$

a tendência se tornará desprezível e o método dos mínimos quadrados se aplicará. Ambas as condições levam a métodos que tornem mínima a variância de  $x_{ij}$ .

Evidentemente, além dos cuidados sugeridos por TROMBKA, se poderão, também, fazer padrões de atividade bastante altas (mas compatíveis com o sistema de contagem).

Outra maneira de se enfrentar o problema é alisarem-se os espectros dos padrões. O alisamento já tem sido feito em outras ocasiões (43) mas nunca se levou seu efeito em conta, quantitativamente, na técnica de análise de espectros de multicanais.

## 4.5.1.2 Matriz covariância

Esta seria uma matriz diagonal, de acordo com a expressão IV.18, mas como nunca se conseguem padrões conforme exige o modelo, ECKHOFF<sup>32</sup> suspeitou da existência de correlações entre os canais mas acabou provando que suposição de covariância zero é justificável.

Supondo-se estatística de Poisson nos canais tem-se para as variâncias no modelo correto, de acordo com II.12, II.13, II.17 e II.18:

$$V_{ii} = \text{var} \left( \frac{I_i}{t} - \frac{B_i}{t_b} \right) = \frac{\bar{I}_i}{t^2} + \frac{\bar{B}_i}{t_b^2} .$$

Como não se conhecem nem os  $\bar{I}_i$ 's nem os  $\bar{B}_i$ 's é usual estimar o elemento de matriz substituindo aquelas médias pelos valores observados  $I_i$  e  $B_i$ , respectivamente. Neste caso,

$$V_{ii} \approx \frac{I_i}{t^2} + \frac{B_i}{t_b^2} . \quad (\text{IV.25})$$

Neste ponto, vale uma observação sobre a variância utilizada por PARR e LUCAS<sup>92</sup> e por ECKHOFF<sup>32,33</sup>. Os primeiros, aparentemente com a intenção de, pelo menos, manterem o sistema homoscedástico, no caso de as variâncias dos padrões não serem desprezíveis, procuram calcular o valor de  $V_i$  pela expressão

$$V_{ii} = \text{var}(e) = \text{var} Y_i + \sum_j \theta_j^2 \text{var} X_{ij} \quad (\text{IV.26})$$

que embora, ao que parece, não tenha justificativa teórica mais completa pode levar a algum benefício. Evidentemente, neste caso, é necessário resolver o problema por iterações, visto que os  $\theta_j$  são desconhecidos. Para isto pode-se usar o método de Gauss (Ver 5.3.2 Modelos não lineares, no Cap. II). Entretanto a maior parte dos pesquisadores tem preferido usar

$$V_{ii} \approx \text{var } Y_i + \sum a_j^2 \text{var } X_{ij} \quad (\text{IV.27})$$

em que  $a_j$  é alguma estimativa prévia de  $\theta_j$  e proceder a iterações com os valores calculados.

Não se justifica a variância utilizada por Eckhoff,

$$V_{ii} = \text{var } Y_i + \sum a_j^2 \text{var } X_{ij} + X_{ij}^2 \text{var } a_j ,$$

onde mostra confundir variância amostral com aproximação de cálculo.

A expressão IV.26 tem a propriedade interesantíssima de tornar as soluções simétricas com relação aos espectros. Assim, a expressão a ser minimizada não depende de qual espectro seja tomado como amostra. Se por exemplo, o  $k$ -ésimo espectro for tomado como dependente,

$$X_{ik} = \frac{1}{\theta_k} \left\{ Y_i - \sum_{j \neq k} X_{ij} \theta_j^{-e_i} \right\}$$

$$\begin{aligned}
 v'_{ii} &= V - \frac{e_i}{\theta_k} = \text{var } X_{ik} + \frac{1}{\theta_k^2} \text{var } Y_i + \sum_{j \neq k} \theta_j^2 \text{var } X_{ij} \\
 &= \frac{1}{\theta_k^2} \left( \text{var } Y_i + \sum_{j \neq k} \theta_j^2 \text{var } X_{ij} \right)
 \end{aligned}$$

A expressão a ser minimizada será, portanto,

$$\sum_i \frac{\left( X_{ik} - \frac{1}{\theta_k} \left( Y_i - \sum_{j \neq k} X_{ij} \theta_j \right) \right)^2}{\frac{1}{\theta_k^2} \left( \text{var } Y_i + \sum_{j \neq k} \theta_j^2 \text{var } X_{ij} \right)} = \sum_i \frac{\left( Y_i - \sum_{j \neq k} \theta_j X_{ij} \right)^2}{\text{var } Y_i + \sum_{j \neq k} \theta_j^2 \text{var } X_{ij}}$$

a mesma expressão que se obtém considerando  $Y$  como variável dependente.

A expressão IV.25 (e mesmo IV.26 e IV.27) pode ainda ser melhorada se a variância da amostra for analisada. Segundo II.73, admitindo-se que todos os termos tenham aproximadamente a mesma variância  $\Sigma^2$ , pode-se escrever:

$$\text{var } \alpha_0 = \frac{\Sigma^2}{k^2} \left| 2k_{-m}^2 + 2k_{-m+1}^2 + \dots + k_0^2 \right| \quad (\text{IV.28})$$

No caso particular de  $\alpha_0$  dado por IV.9

$$\frac{\text{var } \alpha_0}{\Sigma^2} = \frac{1}{35^2} (2 \times 3^2 + 2 \times 12^2 + 17^2) = \frac{589}{1225} = 0,485$$

Como se vê, há um ganho bastante grande. Para se obter isto, em tempo de contagem, ele teria que se multiplicar por 4,25.

Neste trabalho não se faz qualquer restrição ao alisamento de variâncias. Pelo contrário, no programa de computação HARGO III, que será descrito mais adiante, incluiu-se este melhoramento.

Se os espectros dos padrões, e não suas variâncias, forem alisados, obter-se-ão vantagens análogas. Teme-se, entretanto, que esta prática possa levar à perda de informações contidas no espectro. Além disto, as variâncias, que aparecem no cálculo dos pesos, variam lentamente de um canal para outro e têm pequena influência nos desvios. Já o alisamento direto dos espectros irá se refletir imediata e fortemente nos desvios, cuja soma de quadrados será minimizada.

#### 4.5.1.3 Restrições nos coeficientes. Número de componentes

Os coeficientes determinados pelo método dos mínimos quadrados são proporcionais às massas dos radionuclídeos e, por isto, eles não têm sentido quando negativos. Ou serão nulos, ou maiores do que zero, ou o modelo contém algum erro. Este é um problema de análise que vem desde a época do desdobramento e ao que parece não foi ainda encarado com a seriedade que merece, não obstante os trabalhos de BEALE<sup>7</sup>, BURRUS et alii<sup>13</sup>, TROMBKA<sup>118</sup> e SMITH<sup>111</sup>.

Beale estuda o problema da minimização sob o ponto de vista puramente algébrico. Propõe um algoritmo para a minimização com restrições e o compara com ou-

tros.

BURRUS et alii<sup>13</sup> abordam o assunto sob ponto de vista completamente diferente, isto é, preocupam-nos os erros associados à análise. Procurando resolvê-los apontam a necessidade de se fazerem certas suposições sobre o problema, sem as quais os erros seriam inevitavelmente muito grandes. Em certo momento dizem que "os erros calculados com o conjunto mais brando de suposições envolvem o menor risco. De certo que o conjunto de suposições iniciais tem de ser motivado por boas razões físicas. O conjunto de suposições pode ser vazio, ou as suposições podem repousar em bases muito sólidas, mas a veracidade do conjunto de suposições não é parte do problema numérico".

TROMBKA<sup>19</sup> aplica método de eliminação de componentes com coeficientes negativos já descrito neste trabalho. Seu método é largamente usado.

SMITH<sup>111</sup> restringe os coeficientes, também superiormente, em função da massa da amostra.

Outro problema análogo a este é o da escolha dos componentes para a análise pelo método dos mínimos quadrados. A dificuldade vem do fato já acusado por vários pesquisadores de que a inclusão de componentes em excesso aumenta a variância calculada dos outros. Diante desse aumento se deveria incluir o menor número possível.

Sem dúvida, o problema envolve várias facetas. Depende do interesse específico do pesquisador; se este meramente testa um modelo ou confia no modelo e procura um coeficiente.

Ao químico não são muito convincentes os di

zeres de BURRUS et alii (op. cit.), nem lhe interessa muito o problema numérico, nem provar que suas suposições estão certas. Em geral, como profissional da análise química, se interessa pelos resultados com menor risco, com o mínimo de suposições arbitrárias.

Por outro lado quando esse profissional fixa certo número de componentes numa análise do tipo em estudo ele estará motivado em algumas razões químicas. Se não acertar, esse choque, essa contradição não deveria realmente aumentar as incertezas dos resultados? Não é até necessário que ele se dobre para melhorarem os resultados numéricos, para que ele tenha mais confiança nos resultados?

A contradição é patente.

E não é preciso ir a um computador para se forjarem bons resultados.

Em resumo, defende-se a idéia de que o analista deve julgar criteriosamente quais os nuclídeos presentes na amostra e apresentá-los ao computador. Este, mediante um programa inteiramente não-tendencioso apresentará de volta os resultados encontrados com as informações estatísticas correspondentes. Assim somente os nuclídeos com resultados significativamente menores do que zero serão eliminados durante a análise. Cabe exclusivamente ao analista decidir-se por novo conjunto de padrões, ou não.

#### 4.5.1.4 Correções de zero e de ganho

Já foi mais de uma vez verificado que as instabilidades do sistema de medida concorrem fortemente para o aumento de  $s^2$ , uma grandeza importantíssima como

critério de julgamento da qualidade do ajuste (8,96,106, 116).

Além dos métodos puramente instrumentais de se tratar o problema, se as condições forem favoráveis, poderão ser aplicados os numéricos. Por condições favoráveis entende-se que o instrumento tenha sido estável durante o tempo de medida.

Conhecidos os desvios pode-se proceder a uma redistribuição de pulsos, considerados num histograma, de maneira a corrigi-los mantendo a mesma área (68). A Fig. IV.5 mostra como isto é realizado.

Este ajuste prévio traz alguma correlação entre canais, mas sua contribuição é desprezível (32). Quando se está procurando, por algum processo, escolher as melhores correções e elas têm que ser feitas mais de uma vez no mesmo espectro, talvez valha a pena fazê-las sempre a partir do espectro ainda não modificado.

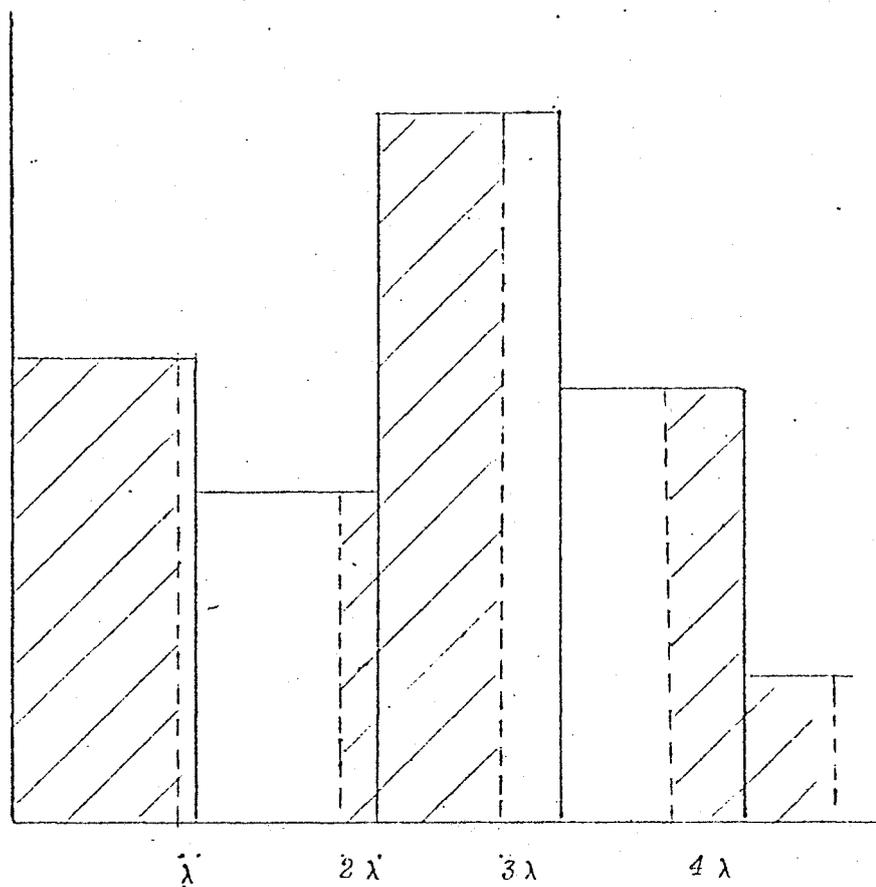
HELMER et alii<sup>57</sup> imaginaram um método de correção de ganho procurando manter todas as flutuações estatísticas. Para isto, conhecendo "a priori" qual o fator de ganho  $r$  determinar o  $x'$  do novo espectro correspondente ao antigo  $x$ .

$$x' = rx \quad (IV.29)$$

e fazem as correções de contagem pela expressão

$$y'(x') = \frac{1}{r} u(x)$$

em que o fator  $1/r$  aparece para conservar o número de contagens. Supõem que a função  $y(x)$  seja uma parábola com

FIGURA IV-5: Correção de ganho para  $\lambda \ll 1$ .

seus coeficientes determinados por três pontos  $x_l-1$ ,  $x_l$  e  $x_l+1$  em que  $x_l$  é o inteiro mais próximo do valor calculado pela expressão IV.29.

Em 1966 o autor deste trabalho em ROSE<sup>103</sup> e SCHONFELD et alii<sup>107</sup> publicaram métodos de corrigir os desvios pelos mínimos quadrados, incluindo o cálculo dos coeficientes.

No primeiro caso supôs-se inicialmente que o intervalo de energia correspondente à largura de um canal houvesse sido grande por um fator  $1+\lambda$  ( $\lambda \ll 1$ ) com relação ao que deveria ser, isto é que não houvesse correção de zero a ser feita (Fig. IV.5). Se os números de contagens obtidas forem  $I_i$ , os números corretos serão

$$I_1 = \frac{I'_1}{1+\lambda}$$

$$I_2 = \frac{\lambda}{1+\lambda} I'_1 + \frac{1-\lambda}{1+\lambda} I'_2$$

$$I_3 = \frac{2\lambda}{1+\lambda} I'_2 + \frac{1-2\lambda}{1+\lambda} I'_3$$

e finalmente,

$$I_i = \frac{(i-1)\lambda}{1+\lambda} I'_{i-1} + \frac{1-(i-1)\lambda}{1+\lambda} I'_i$$

Então, a correção a ser feita no canal  $i$  será

$$\Delta_i^\lambda = I'_i - I_i = \lambda i I'_i - (i-1) I'_{i-1}$$

Por outro lado, se houver somente correção de zero (Fig. IV.6) de  $\gamma$  canais no sentido das energias mais altas então

$$I_i = \gamma I'_{i-1} + I'_i - \gamma I'_i$$

e a correção, analogamente ao caso do ganho, será

$$\Delta_i^Y = I'_i - I_i = \gamma(I'_i - I'_{i-1})$$

Imagine-se, agora, o que não precisa na realidade ser tão restritivo, que os desvios observados na amostra e em seu ruído de fundo tenham sido os mesmos. A expressão IV.14, feitas as correções de zero e de ganho teria a forma

$$Y_i = \sum_j X_{ij} \theta_j + e_i + \Delta_i^\lambda + \Delta_i^Y$$

ou seja,

$$Y'_i = \sum_j X_{ij} \theta_j + e_i + \left[ \gamma(Y'_i - Y'_{i-1}) + \lambda i Y'_i - (i-1) \lambda Y'_{i-1} \right] \quad (\text{IV.30})$$

É conveniente, neste ponto, fazerem-se as seguintes mudanças de variáveis:

$$X_{i,m+1} = i Y'_i - (i-1) Y'_{i-1} ; \quad (\text{IV.31})$$

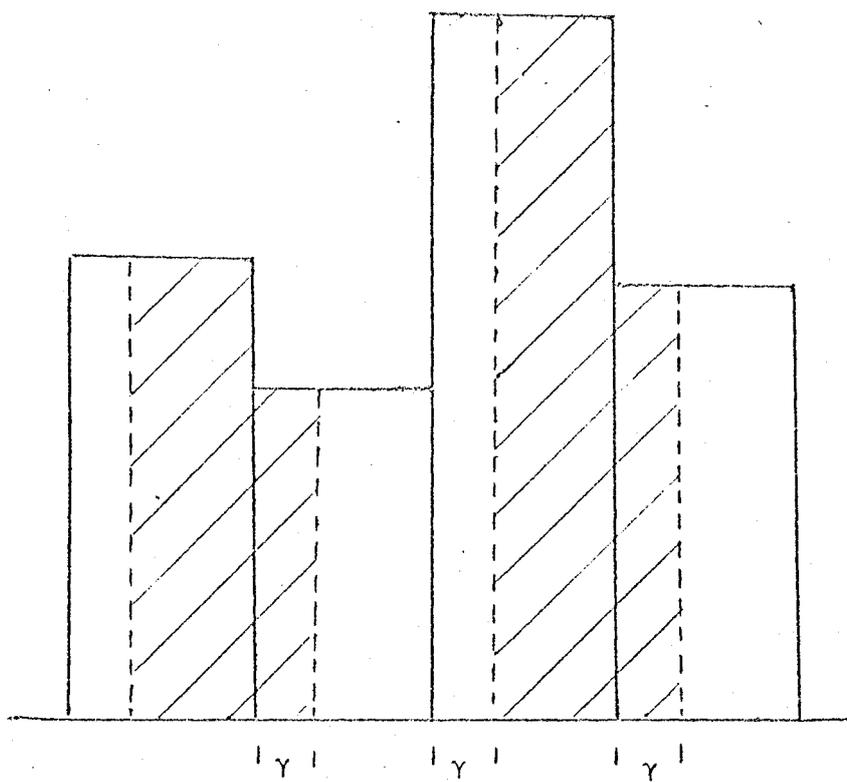


FIGURA IV-6: Correção de zero

$$X_{i,m+2} = Y'_i - Y'_{i-1} ; \quad (\text{IV.32})$$

$$\theta_{m+1} = \lambda ; \quad (\text{IV.33})$$

$$\theta_{m+2} = \gamma . \quad (\text{IV.34})$$

Então,

$$Y'_i = \sum_{j=1}^{m+2} X_{ij} \theta_j + e_i , \quad (\text{IV.35})$$

e todos, os  $\theta_j$  poderão ser determinados pelo método dos mínimos quadrados.

É evidente que, agora, o método dos mínimos quadrados não se aplica com toda a sua plenitude, devido à correlação existente entre  $Y'_i$  e os termos "independentes"  $m+1$  e  $m+2$ . Em compensação, não se necessitam de estimativas não tendenciosas dos parâmetros mas tão somente a aproximações de  $\lambda$  e de  $\gamma$  que serão utilizadas para processos de iteração.

O processo pode-se apresentar sob a forma de inúmeras variantes.

Suponha-se que já se conheçam os  $\hat{\theta}'_j$  pelo método dos mínimos quadrados, sem levar o ganho e zero em consideração. Fazendo-se as correções nos padrões, e não na amostra, a expressão equivalente a IV.30 será:

$$Y_i = \sum_j X'_{ij} + \gamma (X'_{ij} - X'_{i-1,j}) + \lambda \left[ iX'_{ij} - (i-1)X'_{i-1,j} \right] \hat{\theta}_j + e_i$$

ou seja,

$$Y_i - \sum_j X'_{ij} \hat{\theta}_j =$$

$$\gamma \sum_j (X'_{ij} - X'_{i-1,j}) \hat{\theta}_j + \lambda \sum_j \left[ iX'_{ij} - (i-1)X'_{i-1,j} \right] \hat{\theta}_j + e_i$$

e, finalmente, pondo

$$Z_i = Y_i - \sum_j X'_{ij} \hat{\theta}_j ,$$

$$Z_{1i} = \sum_j (X'_{ij} - X'_{i-1,j}) \hat{\theta}_j ,$$

$$Z_{2i} = \sum_j \left[ iX'_{ij} - (i-1)X'_{i-1,j} \right] \hat{\theta}_j ,$$

ter-se-á

$$Z_i = \gamma Z_{1i} + \lambda Z_{2i} + e_i \quad (\text{IV.37})$$

de onde  $\gamma$  e  $\lambda$  podem ser determinados, de novo pelo método dos mínimos quadrados.

De certo que as correções poderão ser feitas na amostra e não nos padrões por simples troca de sinais de  $\gamma$  e de  $\lambda$  o que já foi feito em IV.16.

SCHONFELD et alii (op. cit.) calculam primeiramente o desvio em número de canais de pontos correspondentes a uma mesma energia. Para isso (mudando sua notação para evitar complicações) escrevem para uma calibração padrão e para a amostra, nenhuma das duas passando pelo zero,

$$E_i^s = E_0^s + \frac{E_n^s - E_0^s}{n} i$$

$$E_l = E_0 + \frac{E_n - E_0}{n} l$$

em que  $l$  se refere ao canal da amostra e  $i$  ao do padrão. Então, para  $E_l = E_i$ ,

$$E_0 + \frac{E_n - E_0}{n} l = E_0^s + \frac{E_n^s - E_0^s}{n} i$$

Mas, pondo-se  $E_0$  e  $E_0^s$  em termos de  $C_0$  e  $C_0^s$ , os canais correspondentes à energia zero,

$$-\frac{E_n - E_l}{n} C_0 + \frac{E_n - E_0}{n} l = -\frac{E_n^s - E_l^s}{n} C_0^s + \frac{E_n^s - E_0^s}{n} i,$$

que dá:

$$l = \frac{i - C_0^s}{1 + \gamma} + C_0$$

$$l - i = \frac{\gamma}{1 + \gamma} (C_0^s - i) + (C_0 - C_0^s).$$

Então, num canal  $i$ , (Fig. IV.7)

$$I_i = I'_i + (I_i - I'_i) = I'_i + (I'_l - I'_i) = I'_i + \frac{I'_l - I'_i}{l-i} (l-i) ,$$

e como

$$\frac{I'_l - I'_i}{l-i} \approx \frac{I'_{i+1} - I'_{i-1}}{2} ,$$

$$I_i = I'_i + \frac{I'_{i+1} - I'_{i-1}}{2} \left[ \frac{\gamma}{1+\gamma} (C_o^s - i) + (C_o - C_o^s) \right]$$

Observam eles que  $C_o^s$  pode ser facilmente de terminado,

$$C_o^s = 1 - \frac{nE_o^s}{E_n^s - E_o^s}$$

enquanto que  $\gamma$  e  $n$  terão que ser calculados. A contagem da amostra no canal  $i$ , que deveria ser

$$\sum_{j=1}^m X_{ij} \theta_j , \quad (\text{IV.38})$$

terá que ser agora:

$$\sum X_{ij} \theta_j - \frac{Y_{i+1} - Y_{i-1}}{2} \left[ \frac{\gamma}{1+\gamma} (C_o^s - i) + (C_o - C_o^s) \right] .$$

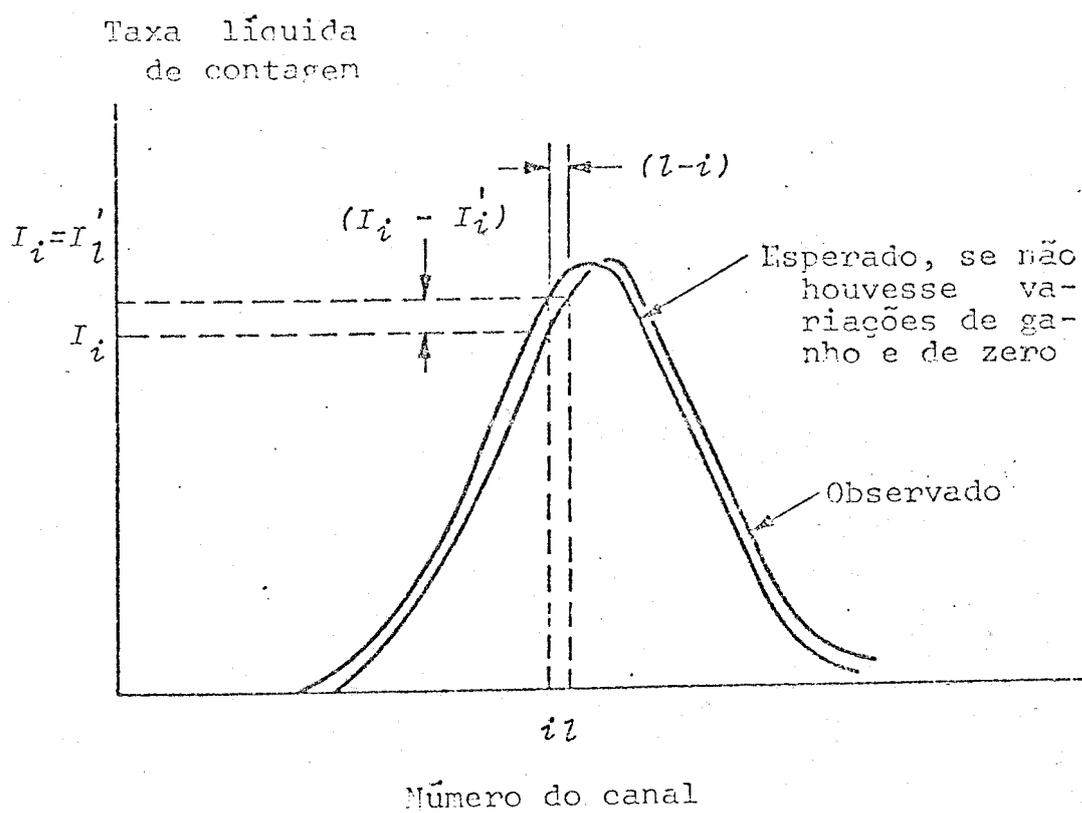


FIGURA IV-7: Mudança na locação do espectro devido a mudanças de ganho e de zero.

Em seguida, para facilidade de computação, fizeram:

$$X_{i,m+1} = - \frac{Y_{i+1} - Y_{i-1}}{2} (i - C_0^s) \quad (\text{IV.39})$$

$$X_{i,m+2} = - \frac{Y_{i+1} - Y_{i-1}}{2} \quad (\text{IV.40})$$

$$\theta_{m+1} = - \frac{\gamma}{1+\gamma} \quad (\text{IV.41})$$

$$\theta_{m+2} = C_0 - C_0^s, \quad (\text{IV.42})$$

estenderam o somatório da expressão IV.38 a  $j = m+2$  e resolveram o problema pela máxima verossimilhança. É interessante observar-se a grande semelhança entre as expressões IV.31, 32, 33, e 34 com IV.39, 40, 41 e 42.

Também LIUZZI e PASTERNAK<sup>75</sup> publicaram um método de mínimos quadrados de correção de zero e de ganho que tem alguma analogia com o de HELMER et alii (op. cit.). Põem a função resposta em termos do tamanho do pulso. Então, se  $\phi_i(v)$  for a função resposta do  $j$ -ésimo nuclídeo no  $i$ -ésimo canal,

$$X_{ij} = \int_{I_i}^{S_i} \phi_j(v) dv$$

em que  $S_i$  e  $I_i$  são os limites inferior e superior de voltagem, respectivamente, do  $i$ -ésimo canal. Como as voltagens num analisador representam intervalos contíguos de mesmo tamanho os  $\phi_i(v)$ 's podem ser definidos numa escala

arbitrária de maneira que um número de canal corresponda ao limite superior de tal canal. Assim

$$X_{ij} = \int_{i-1}^i \phi_j(v) dv$$

Mudanças de ganho e de linha de base podem ser consideradas como mudanças lineares nas alturas de pulsos. Uma alteração fracionária no ganho  $\beta$  e uma na variação  $\alpha$  no zero corresponderão a uma transformação linear da escala do analisador multicanal. A nova voltagem  $v'$  em termos de  $v$  é então

$$v' = \frac{v - \alpha}{1 - \beta}$$

ou seja,

$$X'_{ij} = \int_{\alpha + (i-1)(1+\beta)}^{\alpha + i(1+\beta)} \phi_j(v) dv \quad (\text{IV.43})$$

Associam, agora, a cada  $\phi_j(v)$  um polinômio de 2ª ordem passando pelos pontos  $i-1$ ,  $i$  e  $i+1$ ,

$$\phi_i(v) = \phi_{ij}(v) = b_{ij} + c_{ij}v + d_{ij}v^2 \quad i = 2, 3, \dots, n-1,$$

(IV.44)

sendo  $b_{ij}$ ,  $c_{ij}$  e  $d_{ij}$  definidos pelo sistema

$$\left. \begin{aligned} X_{i-1,j} &= \int_{i-2}^{i-1} (b_{ij} + c_{ij}v + d_{ij}v^2) dv \\ X_{ij} &= \int_{i-1}^i (b_{ij} + c_{ij}v + d_{ij}v^2) dv \\ X_{i+1,j} &= \int_i^{i+1} (b_{ij} + c_{ij}v + d_{ij}v^2) dv \end{aligned} \right\} j = 2, 3, \dots, n-1$$

Em notação matricial, tem-se

$$\begin{vmatrix} 1 & \frac{1}{2}(2i-3) & \frac{1}{3}(3i^2-9i+7) \\ 1 & \frac{1}{2}(2i-1) & \frac{1}{3}(3i^2-3i+1) \\ 1 & \frac{1}{2}(2i+1) & \frac{1}{3}(3i^2+3i+1) \end{vmatrix} \begin{Bmatrix} b_{ij} \\ c_{ij} \\ d_{ij} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} X_{i-1,j} \\ X_{ij} \\ X_{i,j+1} \end{Bmatrix}$$

ou seja:

$$\begin{Bmatrix} b_{ij} \\ c_{ij} \\ d_{ij} \end{Bmatrix} = \frac{1}{6} \begin{vmatrix} 3i^2-1 & -6i^2+6i+5 & 3i^2-6i+2 \\ -6i & 12i-6 & -6i+6 \\ 3 & -6 & 3 \end{vmatrix} \begin{Bmatrix} X_{i-1,j} \\ X_{ij} \\ X_{i+1,j} \end{Bmatrix}$$

(IV.45)

Combinando-se as equações IV.44 e IV.45 ob  
tem-se

$$\phi_{ij}(v) = \frac{1}{6} (1 \ v \ v) M_j \begin{Bmatrix} X_{i-1,j} \\ X_{ij} \\ X_{i+1,j} \end{Bmatrix} \quad (\text{IV.46})$$

$$i = 2, 3, \dots, n-1$$

onde  $M_j$  é a matriz (3x3) em IV.45.

Para se efetuar a transformação definida em IV.43 é necessário integrar-se sobre um ou mais  $\phi_{ij}(v)$  como definido acima.

Os limites superior e inferior do  $i$ -ésimo canal em termos do eixo original arbitrário  $v$  são:

$$I'_i = \alpha + (i-1)(1-\beta)$$

$$S'_i = \alpha + i(2+\beta)$$

Em geral, os novos limites de integração na escala original  $v$  cairão em canais diferentes do espectro original. A integração de  $\phi_j(v)$  no novo intervalo envolverá mais de um  $\phi_{ij}(v)$ . A parte inteira do novo limite de canal mais um indicará o  $\phi_{ij}(v)$  que corresponde a região em que está o limite no eixo coordenado original.

Se  $|x|$  representar a parte inteira de um valor  $x$  e se

$$l_i = I'_i = \alpha + (i-1)(1+\beta)$$

$$u_i = S_i' = \alpha + i(1+\beta)$$

$$\zeta_i = |u_i| - |z_i|$$

Então

$$X_{ij}' = \int_{z_i}^{u_i} \phi_{|z_i+1|,j}(v) dv, \text{ para } \zeta_i = 0$$

$$X_{ij}' = \int_{z_i}^{|z_i+1|} \phi_{|z_i+1|,j}(v) dv + \int_{|u_i|}^{u_i} \phi_{|u_i+1|,j}(v) dv ,$$

para  $\zeta_i = 1$  .

$$X_{ij}' =$$

$$= \int_{z_i}^{|z_i+1|} \phi_{|z_i+1|,j}(v) dv + \int_{|u_i|}^{u_i} \phi_{|u_i+1|,j}(v) dv + \sum_{k=2}^{\zeta_i} X_{|z_i+k|,j}$$

para  $\zeta > 2$  .

Se  $X(\alpha, \beta)$  representar a transformação de ga nho e zero de acordo com a expressão IV.46 a expressão de  $s^2$  será, de acordo com II.63 e com os sinais tendo o significado usual:

$$s^2 = \frac{1}{n-m} \left| y - X(\alpha, \beta) \hat{\theta} \right|' V^{-1} \left| y - X(\alpha, \beta) \hat{\theta} \right|$$

Neste caso

$$\hat{\theta} = \left[ X'(\alpha, \beta) V^{-1} X(\alpha, \beta) \right]^{-1} X'(\alpha, \beta) V^{-1} y$$

de acordo com II.58 e  $s^2$  foi minimizado pelo método de Powell, isto é, sem computarem derivadas.

#### 4.5.2 Método de Deming

FERGUSON<sup>42</sup>, já em 1961, lembrava haver um método de análises no qual o número de incógnitas é igual ao número de canais. Cita comunicações pessoais com J.W. Knowles e J.M. Kennedy que o teriam usado com sucesso até com 80 canais, assim como com J. Benveniste que tentou usá-lo com 256 canais. Possivelmente se referiam ao método de Deming (apud MANDEL<sup>30</sup>) que utiliza o método dos mínimos quadrados com restrições não lineares, um assunto ainda bastante inexplorado.

O autor deste trabalho, crê, entretanto, que talvez no presente caso não seja muito difícil a utilização do método da máxima verossimilhança.

A quase totalidade do que se segue neste parágrafo se deve a KEGEL<sup>68,103</sup>. Até sua nomenclatura foi quase totalmente conservada - pequenas modificações e correções tendo sido feitas para se entrosarem no contexto deste trabalho.

As primeiras providências interessantes a serem tomadas visam por amostra e ruído de fundo (um só espectro para padrões e amostras) no mesmo pé de igualdade). Para isso, os espectros  $I_{ij}$  medidos num tempo  $t_j$  terão  $i$  indo de 0 a  $n$  e  $j$  indo de 1 a  $m$  entendendo-se que  $I_{i1}$  e  $t_1$  se referem à amostra, e  $I_{in}$  e  $t_n$  ao ruído de fundo e, os outros, aos padrões.

A contagem do espectro  $j$  no canal  $i$  por unidade de tempo será

$$L_{ij} = \frac{I_{ij}}{t_j} ,$$

e as contagens líquidas serão:

$$X_{ij} = L_{ij} - L_{in} \quad j \neq 1, m$$

Então, sendo  $\bar{X}_{ij}$  os valores médios dos  $X_{ij}$ 's,

$$\bar{X}_{i1} = A_2 \bar{X}_{i2} + A_3 \bar{X}_{i3} + \dots + A_n \bar{X}_{im} .$$

Sendo  $S_{ij}$  os valores médios dos  $L_{ij}$ 's e sendo  $A_1 = 1$ ,

$$A_1(S_{i1} - S_{im}) + A_2(S_{i2} - S_{im}) + \dots + A_{m-1}(S_{i,m-1} - S_{im}) = 0$$

Introduzindo, agora, a constante

$$A_m = -A_1 - A_2 - \dots - A_{m-1} , \quad (\text{IV.47})$$

poder-se-á escrever que

$$A_1 S_{i1} + A_2 S_{i2} + \dots + A_m S_{im} = 0 , \quad (\text{IV.48})$$

Ou, sendo  $A$  a matriz  $(m \times 1)$  dos  $A_j$ 's e  $S$  a matriz  $(n \times m)$  dos  $S_{ij}$ 's

$$SA = 0 \quad (\text{IV.49})$$

O problema a ser resolvido então é encontrar as estimativas das matrizes  $A$  e  $S$  com as condições IV.48 e IV.49 às quais se pode adicionar mais uma para evitar a solução trivial  $A_j \equiv 0$ . Seja por exemplo

$$A'A = I \quad (\text{IV.50})$$

A solução pelo método dos mínimos quadrados se baseará na minimização da soma dos quadrados dos desvios de cada um dos  $L_{ij}$ . Chamando  $L$  a matriz  $(n \times m)$  dos  $L_{ij}$  tem-se

$$\sum_{ij} (L_{ij} - S_{ij})^2 V_{ij}^{-1} = \text{mínimo} \quad (\text{IV.51})$$

que deverá ser resolvida com as condições acessórias IV.48, 49 e também IV.47, que se transforma em

$$\sum_{j=1}^m A_j = 0. \quad (\text{IV.52})$$

Para a minimização da expressão IV.51 com essas condições é interessante que se introduzam os multiplicadores de Lagrange. Como a equação IV.51 representa  $n$  condições será utilizada ali o dobro da matriz  $M(n \times 1)$  de multiplicadores. Nas duas outras condições será utilizados os multiplicadores  $N_1$  e  $2N_2$ . Assim, a função a ser minimizada é:

$$F = \sum_{ij} (L_{ij} - S_{ij})^2 V_{ij}^{-1} + 2M'SA + N_1 (A'A - I) + 2N_2 \sum_j A_j.$$

Como o sistema não é linear nas incógnitas  $S$ ,  $M$ ,  $N_1$  e  $N_2$  é conveniente efetuar-se uma linearização pondo

$$A = B + C \quad ,$$

$$S = T + U \quad ,$$

em que  $B$  seja uma aproximação de  $A$  obtida "a priori" e  $T$ , uma de  $S$ , de maneira que  $U$  e  $C$  sejam pequenas (seu produto pode ser desprezado). As aproximações devem satisfazer às condições

$$B'B = I$$

(IV.53)

$$B_j = 0$$

e  $F$  terá a forma:

$$F = \sum_{ij} (L_{ij} - T_{ij} - U_{ij})^2 V_{ij}^{-1} + 2M'(TB + TC + UB) + N_1(B'C + C'B) \\ + 2N_2 \sum_j C_j \quad .$$

Como  $C'B = B'C$  as duas últimas parcelas poderão ser escritas sob a forma,

$$2N_1 B'C + 2N_2 \sum_j C_j = 2 \sum_j (N_1 B_j + N_2) C_j = 2NZC \quad ,$$

em que

$$N = (N_1 \ N_2) \ ,$$

$$Z = \begin{vmatrix} B_1 & B_2 & \dots & B_m \\ 1 & 1 & \dots & 1 \end{vmatrix} \ . \quad (\text{IV.54})$$

Então,

$$\frac{1}{2} F = \frac{1}{2} \sum_{ij} (L_{ij} - T_{ij} - U_{ij})^2 V_{ij}^{-1} + M'(TB+TC+UB) + NZC \ ,$$

sendo conhecidas as matrizes  $B$ ,  $T$ ,  $L$  e  $V$ . A matriz  $V$  é diagonal e tem seus elementos iguais ao inverso da variância de  $L$ . A rigor seus elementos seriam iguais a  $t_j^2/S_{ij}$  mas, a menos de um erro de ordem superior, podem ser aproximados por  $t_j^2/L_{ij}$ .

A condição de mínimo conduz a

$$\frac{\partial F}{\partial U} = 0 \quad (n \times m \text{ equações}) \quad (\text{IV.55})$$

$$\frac{\partial F}{\partial M} = 0 \quad (n \text{ equações}) \quad (\text{IV.56})$$

$$\frac{\partial F}{\partial N} = 0 \quad (2 \text{ equações}) \quad (\text{IV.57})$$

$$\frac{\partial F}{\partial C} = 0 \quad (m \text{ equações}) \quad (\text{IV.58})$$

ou sejam:

$$V_{ij}^{-1} (L_{ij} - T_{ij} - U_{ij}) + M_i B_j = 0 \quad (\text{IV.59})$$

$$TB + TC + UB = 0 \quad (\text{IV.60})$$

$$ZC = 0 \quad (\text{IV.61})$$

$$M'T + NZ = 0 \quad (\text{IV.62})$$

Serão eliminados, sucessivamente,  $U$ ,  $M$ , e  $C$ .

Multiplicando a expressão IV.59 por  $V_{ij}$  obtem-se, após o rearranjo dos termos,

$$U_{ij} = L_{ij} - T_{ij} + M_i B_j V_{ij} ,$$

que, multiplicado por  $B_j$  e somado em  $j$ , dá

$$UB = -TB + LB - FM \quad (\text{IV.63})$$

onde  $F$  é uma matriz diagonal definida por:

$$F_{ii} = \sum_j B_j^2 V_{ij} . \quad (\text{IV.64})$$

Levando a expressão IV.63 em IV.60 obtem-se,

$$TB + TC - TB + LB - FM = 0$$

de onde se tira o valor de  $M$ :

$$M = F^{-1} (TC + LB)$$

Pode-se, agora, substituir  $M$  na expressão IV.62 transposta:

$$T'M + Z'N' = 0$$

$$T'F^{-1}TC + T'F^{-1}LB + Z'N' = 0.$$

Resta eliminar  $C$  entre esta última expressão e IV.61. Antes, porém, é conveniente definir a matriz:

$$D = (T'F^{-1}T)^{-1} \quad (\text{IV.65})$$

Com isto,

$$D^{-1}C + T'F^{-1}LB + Z'N' = 0 \quad (\text{IV.66})$$

que multiplicada, pela esquerda, por  $ZD$  e de acordo com IV.61:

$$ZD \overset{0}{\nearrow} D^{-1}C + ZDT'F^{-1}LB + ZDZ'N' = 0$$

Antes de tirar o valor de  $N'$  vale a pena de finir também

$$E = (ZDZ')^{-1} \quad (\text{IV.67})$$

e, então,

$$N' = -EZDT'F^{-1}LB,$$

que levado em IV.63 fornece o valor de  $C$ :

$$D^{-1}C + T'F^{-1}LB = Z'EZDT'F^{-1}LB$$

$$C = D(Z'EZD-1)T'F^{-1}LB \quad (\text{IV.68})$$

A expressão IV.68 serve para o cálculo de C e de sua variância. No primeiro caso basta pôr

$$L = T$$

e, então,

$$C = DZ'EZB - B, \quad (\text{IV.69})$$

enquanto que,

$$A = B + C = DZ'EZB \quad (\text{IV.70})$$

A variância de C pode ser calculada com auxílio de II.67, ou seja,

$$\text{var } C_{ij} = \sum_{kl} \frac{\partial C_i}{\partial L_{kl}} \frac{\partial C_j}{\partial L_{kl}} \text{var } L_{kl}$$

que neste caso é exata porque C é linear em L. Mas, de acordo com IV.68:

$$\frac{\partial C_i}{\partial L_{kl}} = \left\{ D(Z'EZD-1)T'F^{-1} \right\}_{ik} B_l$$

$$\text{var } C_{ij} = \sum_{kl} \left\{ D(Z'EZD-1)T'F^{-1} \right\}_{ik} \left\{ D(Z'EZD-1)T'F^{-1} \right\}_{jk} B_l^2 V_{kl}$$

Usando IV.64 e somando em  $l$  e depois em  $k$  :

$$\text{var } C_{ij} = \sum_k \left\{ D(Z'EZD-1)T'F^{-1} \right\}_{ik} F_{kk} \left\{ D(Z'EZD-1)T'F^{-1} \right\}_{jk}$$

$$\begin{aligned} \text{var } C &= \left[ D(Z'EZD-1)T'F^{-1} \right] F \left[ D(Z'EZD-1)T'F^{-1} \right]' \\ &= D(Z'EZD-1)T'F^{-1} F F^{-1} T(DZ'EZ-1)D \end{aligned}$$

$$\text{var } C = \text{var } A = D - DZ'EZD \quad . \quad (\text{IV.71})$$

O mínimo de  $F$  é dado pela expressão

$$F_{min} = \sum_{ij} U_{ij}^2 V_{ij}^{-1} ,$$

mas ,

$$U_{ij} = - M_{ij} B_j V_{ij}^{-1}$$

e

$$M = F^{-1} LA ,$$

portanto,

$$\begin{aligned} F_{min} &= \sum_{ij} \left| (F^{-1} LA)_i \right|^2 B_j^2 V_{ij} = \sum_i \left| (F^{-1} LA)_i \right|^2 F_{ii} \\ &= (F^{-1} LA)' F (F^{-1} LA) , \end{aligned}$$

que, simplificada, dá ainda:

$$F_{min} = A' L' F^{-1} L A$$

Como  $L = T$  vem

$$L' F^{-1} = T' F^{-1} T = D^{-1}$$

e, finalmente,

$$F_{min} = A' D^{-1} A .$$

O valor de  $A$  é dado pela expressão IV.70.

Portanto:

$$F_{min} = B' Z' E Z D D^{-1} D Z' E Z B$$

$$F_{min} = B' Z' E Z B \quad (IV.72)$$

Esta é a soma dos quadrados dos desvios. Dividida pelo número dos graus de liberdade será o estimador  $s^2$ :

$$s^2 = \frac{1}{n-m+2} B' Z' E Z B \quad (IV.73)$$

Recordando,  $B$  é uma matriz aproximação de  $A$ , satisfazendo as condições IV.53,  $Z$  é uma matriz auxiliar, definida em IV.54,  $E$  é outra matriz auxiliar definida em IV.67,  $A$  é calculada por IV.70 e sua variância por IV.71.

Sem dúvida, este método parece apresentar

uma grande vantagem sobre o clássico qual seja a da inexistência de restrições relativas aos padrões - as flutuações estatísticas destes está integralmente incluída no formalismo matemático. Essa vantagem, todavia, pode ser totalmente perdida nas aproximações, já que o problema é intrinsecamente não linear e a introdução das matrizes  $U$  e  $C$  foi feita com o fim de torná-lo linear.

#### 4.5.3 Outros métodos

SUMMERS e BARB<sup>116</sup>, num trabalho sem bibliografia, propõem o que chamam análise vetorial para o problema de análise de espectros. Consideram a distribuição de altura de pulsos como sendo um vector  $n$ -dimensional em que  $n$  é o número de canais e procuram representar o vector incógnita  $\vec{Y}$  como uma soma única de frações das outras distribuições de significância conhecida  $\vec{X}_j$ . A soma das frações dos vectores padrões é

$$\vec{F} = \sum_{j=1}^m \theta_j \vec{X}_j$$

chamada vector representação. A parte não representável é chamada resíduo  $\vec{e}$ . O vector desconhecido é portanto dado pela equação

$$\vec{Y} = \sum_{j=1}^m \theta_j \vec{X}_j + \vec{e} \quad (\text{IV.74})$$

O objetivo principal é encontrar os  $\theta_j$  mantendo  $|\vec{e}|$  tão pequeno quanto possível.

A comparação da equação IV.74 com IV.14 nos tra que este é o método clássico dos mínimos quadrados.

#### 4.5.4 Estudo dos resíduos

Após o cálculo dos coeficientes é usual o cálculo dos resíduos normalizados e seu estudo mais ou menos detalhado, ou num gráfico ou numericamente (2,3,26, 36,55,77,88,92,94).

Esta prática, que já vem desde os primeiros trabalhos em análise de espectros (106,108), tem por fim a pesquisa das causas de maus ajustes e, em especial, a obtenção das energias onde ocorrem os comportamentos inadequados. Essas energias podem dar informações importantes sobre algum nuclídeo ausente no conjunto de padrões se este for o caso ou de erros de calibração. Já se viu que a existência da diferença grande de ganho leva ao aparecimento de dois picos simétricos com relação ao pico principal, um positivo e outro negativo (30).

O refinamento do tratamento de espectros levou Pasternack e Liuzzi a uma série de trabalhos excelentes (94,95,96) em que procuram julgar a adequação do modelo com base no estudo dos resíduos de 120 espectros de uma mistura conhecida. Mostraram, entre outras coisas, que as correções de zero e de ganho não afetaram seriamente as propriedades do modelo, exceto quanto ao valor das variâncias.

Neste Capítulo (84.5.1.4) já foi apresentado um método destinado ao cálculo das correções de zero e de ganho com base no estudo dos desvios.

#### 4.6 Interferências

Na maioria dos processos de análise estudados ocorrem interferências.

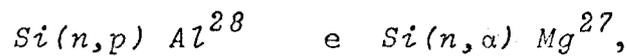
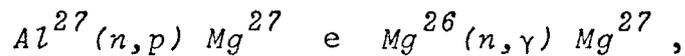
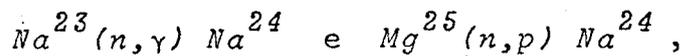
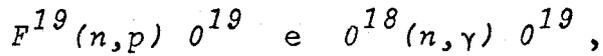
São elas de três tipos mais importantes:

- por radiação gama
- por reação nuclear
- por impureza não suspeitada

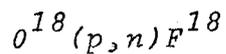
No primeiro caso se tem um espectro com o pico do nuclídeo de interesse superposto ao de outro nuclídeo que emite gama de aproximadamente a mesma energia. Se a meia vida da interferência for relativamente menor do que a do nuclídeo que se procura ainda se pode tentar deixar a interferência morrer mas, se ocorrer o contrário há de se tentar uma irradiação mais curta. O método dos mínimos quadrados tem permitido que se resolvam picos bem próximos mas a presença da interferência sempre diminui o limite de detecção do nuclídeo que se pesquisa.

Esta interferência será de um tipo mais brando se o gama de interesse tiver menor energia mas cair numa intensa contribuição Compton da interferência. Em compensação este tipo mais brando é mais frequente.

A interferência por reação nuclear consiste na produção de quantidades significativas de um mesmo radionuclídeo a partir de elementos diferentes ou na produção de mais de um radionuclídeo de um mesmo elemento (5,49,71,79) como, por exemplo



além de outros mais indiretos como captura sucessiva de nêutrons (altamente improvável no TRIGA) e reações de -  
protons de recuo, como



competindo com alguma outra, como  $(n,\gamma)$ .

O tratamento dessas interferências num reator é feito mais simplesmente efetuando todas as irradiações e medidas em condições padronizadas. Em segundo lugar, como a maior parte dessas interferências (exceção e vidente do caso de dois ou mais radionuclídeos produzidos por nêutrons térmicos no mesmo elemento) se dá com nêutrons rápidos, deve-se efetuar a irradiação, se pos-

sível, na região de maior razão de cádmio do reator. Também é utilíssima, no caso, a técnica do jogo com as meias vidas e tempos de irradiação e de espera. Finalmente, pode-se lançar mão de espectros de referência de nuclídeos-puros, como de  $Al^{28}$ ,  $Mg^{27}$ ,  $Na^{24}$ ,  $Al^{26m}$  e calcular-se as quantidades dos elementos indiretamente (49).

Finalmente, tendo-se em mente que há elementos bastante abundantes para os quais a técnica de análise por ativação é extremamente sensível, como sódio, manganês, arsênio, bromo, cobre, ouro, prata e outros, a probabilidade de sua interferência nos padrões e nas amostras nunca é muito baixa.

CAPÍTULO V

O PROGRAMA HARGO III

## 1. INTRODUÇÃO

SALMON<sup>105</sup> realizou um programa geral de análise de espectros no qual procurou incorporar o máximo de características, junto com uma maneira mais simples de operação. E foram a mais de meia dúzia de características desejáveis que incluiu no programa, o que foi considerado excessivo, no caso presente.

Os pontos considerados mais importantes na execução dos programas da série HARGO foram:

- eliminação de padrões considerados estatisticamente não significativos
- gravação definitiva dos padrões (contagens líquidas e suas variâncias) em disco, numa etapa in-

dependente, em 400 canais.

- opção de correção de desvios de zero e de ganho pelo método dos mínimos quadrados

- opção de escolha de pesos segundo o método de PARR e LUCAS<sup>92</sup>.

A filosofia geral do cálculo é a apresentada no capítulo IV item 4.5.1.

Obviamente o processo é iterativo. Um dos critérios de convergência utilizado nas iterações foi o de comparação da correção a ser efetuada com seu desvio padrão. A iteração é terminada quando a correção se torna pequena com relação ao desvio padrão.

Modificações radicais tornaram obsoletas as versões HARGO I e HARGO II. A versão HARGO IV, especializada na análise de urânio e tório através das curvas de decaimento de atividade devida a nêutrons retardados, nada mais é do que a versão HARGO III da qual se modificaram alguns "formatos" de entrada e se retiraram todas as operações com ruído de fundo ("background"), que é desprezível.

A figura V-1 esquematiza a seqüência de operações. Na realidade, trata-se de um programa bastante complexo devido ao fato de o problema ser não linear e da dependência complicada do processamento com as opções.

A tabela V-1 mostra as sub-rotinas e funções utilizadas no programa completo.

A operação de sub-rotinas e funções comuns às duas partes do programa é idêntica, exceto quanto a pequenos detalhes. Assim, ALISA na gravação põe zero nos

valores que dão menor do que zero, ao passo que, na análise, se  $h = 0$ , modifica o intervalo de energia.

No APÊNDICE I apresenta-se uma listagem completa do programa HARGO III, isto é, da gravação e da análise, que serão descritas a seguir.

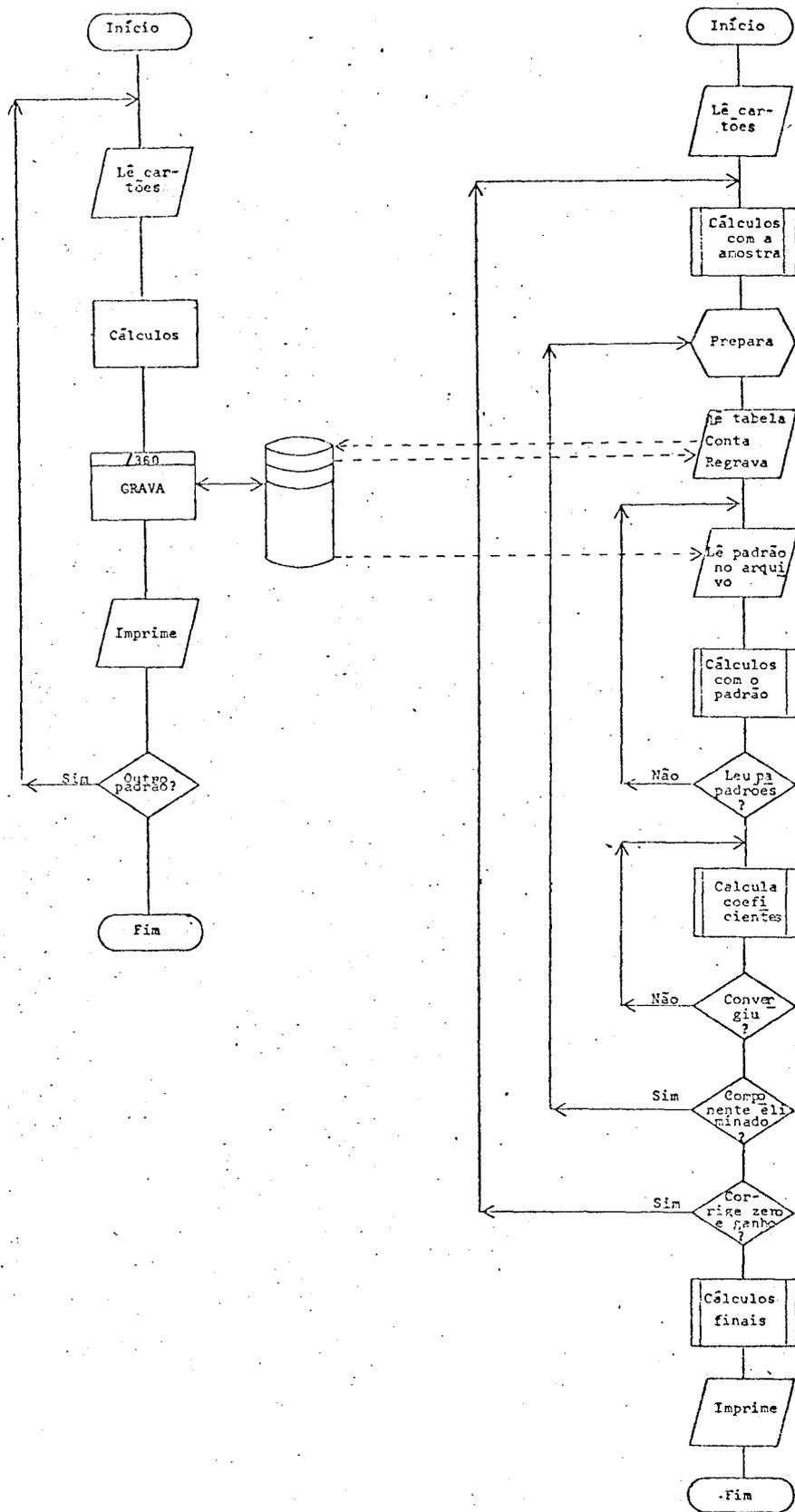


FIGURA V-1: Diagrama de blocos do programa HARGO III (escrito em FORTRAN IV).

TABELA V-1

Funções e sub-rotinas utilizadas no Programa HARGO III.

Nome	Tipo	Gravação	Análise
AJUST	Sub-rotina	Sim	Sim
ALISA	Sub-rotina	Sim	Sim
FUNF	Função	Sim	Sim
ACHA	Sub-rotina	Sim	Não
ENTL	Sub-rotina	Não	Sim
SAIDA	Sub-rotina	Não	Sim
CALC	Sub-rotina	Não	Sim
INIC	Sub-rotina	Não	Sim
LEPA	Sub-rotina	Não	Sim
ORDEM	Sub-rotina	Não	Sim
PREPA	Sub-rotina	Não	Sim
LDISC	Sub-rotina	Não	Sim
MINV	Sub-rotina	Não	Sim
ARRAY	Sub-rotina	Não	Sim
LIDES	Sub-rotina	Não	Sim
FINAL	Sub-rotina	Não	Sim
NCOMP	Função	Não	Sim

## 2. GRAVAÇÃO DE PADRÕES

### 2.1 Leitura de dados

A primeira operação na gravação é a leitura de dados que se constituem, entre outros, de:

- nome do nuclídeo
- meia vida
- massa
- potência de irradiação
- tempo de irradiação
- tempo de espera
- tempo de contagem
- energias e canais de calibração
- número de canais utilizados
- tempo de contagem do ruído de fundo
- contagens correspondentes ao nuclídeo
- contagens correspondentes ao ruído de fun

do.

## 2.2 Cálculos

Chama-se duas vezes a sub-rotina AJUST, que, diante das energias de calibração e canais correspondentes, faz uma correção de zero e de ganho, mediante a utilização da expressão

$$I_i = gY_a - fY_b + \sum_{n=1}^{a-b} Y_n$$

em que  $b+f$  e  $c+g$  (sendo  $b$  e  $c$  as partes inteiras e  $f$  e  $g$  as fracionárias, respectivamente) são os extremos do canal  $i$  medido sobre os canais não corrigidos,  $Y_n$  são as contagens obtidas experimentalmente nos canais  $n$  e  $I_i$  é a contagem do canal corrigido  $i$ .

Em seguida, calcula a taxa de contagem líquida dentro de cada canal, segundo a expressão IV.13, e sua variância como em IV.25.

É feito, então, o alisamento da variância segundo polinômios do 3º grau em 5 pontos (sub-rotina ALLISA).

Calcula-se então, através da função FUNE, o fator de normalização para massa ( $M$ ), potência ( $P$ ), tempo de irradiação ( $t_1$ ), tempo de espera ( $t_2$ ) e de contagem ( $t_3$ ).

$$F = \frac{t_3 e^{-\lambda t_2}}{PfM (1-e^{-\lambda t_1}) (1-e^{-\lambda t_3})}$$

UTILIZACAO= 0

IMIN= 4 MAX= 398 EMIN= 20.0000

AU-198  
PESC= 0.0001  
TMEIA= 0.38850E+04  
LAMB= 0.17842E+03  
F= 0.44808E+09  
TC= 5.0000  
FHI= 1.0000  
POT= 100.0000  
T1= 9.0000  
T2= 116.0000  
T3= 420.0000  
T4= 96.0000  
CA= 400.0000  
CB= 80.0000  
EA= 2000.0000  
EB= 411.7949

FIGURA V-2: Extrato de dados de gravação.

PROGRAMA HARGO III

Nesta expressão,  $f$  é um fator adicional para correção de potência ou de massa.

A seguir chama-se a sub-rotina ACHA que lê a tabela de padrões no disco. Essa tabela consta de uma sucessão de 76 blocos cada um contendo o nome do padrão (com 9 caracteres), a posição do padrão no arquivo e um registro de número de vezes que o padrão foi consultado. Se o padrão ainda não constar dessa tabela procura-se o fim dela e adiciona-se seu nome, posição e número de consultas (zero). Finalmente, regrava-se a tabela no disco.

De novo no programa principal, escrevem-se no disco, no local constante da tabela, as contagens líquidas de cada canal e suas variâncias, assim como vários outros dados que possam ser úteis na análise.

Em seguida imprime-se um extrato dos dados como mostrado na fig. V.2.

### 3. ANÁLISE DOS DADOS

#### 3.1 Leitura de dados

São lidos dentro da sub-rotina ENT1, entre outros:

- massa
- potência de irradiação
- tempo de irradiação
- tempo de espera
- tempo de contagem
- energias e canais de calibrações
- número de canais utilizados
- tempo de contagem do ruído de fundo
- contagens da amostra
- contagens do ruído de fundo
- intervalo de energia para a análise
- nome dos componentes em termos dos quais será feita a análise
- instruções quanto às opções a serem utilizadas.

### 3.2 Primeiros cálculos e inicialização

São chamadas sucessivamente as sub-rotinas AJUST (2 vezes), CALC, INIC, ALISA e LEPA.

A sub-rotina AJUST, diante dos canais e energias de calibração, faz uma correção de zero e de ganho tanto na amostra como em seu ruído de fundo conforme já explicado na descrição da gravação dos padrões.

A sub-rotina INIC inicializa a estimativa das concentrações e vários outros parâmetros.

A sub-rotina CALC fornece o número de canais a serem abandonados no início do espectro, o número daqueles a serem utilizados para cobrir a faixa de energia dada para análise, calcula a taxa de contagem líquida e a variância em cada canal, tudo como descrito na gravação dos padrões.

A sub-rotina ALISA efetua o alisamento das variâncias como já descrito.

A sub-rotina LEPA lê a tabela de núclídeos padrões já gravados no disco, identifica dentre os gravados os dados para análise, guarda a posição de cada um no arquivo, ordena os nomes dos núclídeos (numerando-os) (através da sub-rotina ORDEM e da função NCOMP), conta o número de vezes que cada padrão foi consultado e grava novamente a tabela.

### 3.3 Leitura dos padrões e cálculos com eles

Inicialmente chama-se a sub-rotina PREPA que renumera os padrões, caso algum haja sido eliminado, sem perder a posição dos restantes no arquivo.

Depois lê-se o primeiro padrão no disco (sub-rotina LDISC), ajusta-se o espectro e seu ruído de fundo às condições da amostra (AJUST), calcula-se o fator final devido a diferenças em massa, potência de irradiação, tempo de irradiação, de espera e de contagem utilizando o fator guardado no disco e outro calculado através da função FUNF (§ 2.2 neste capítulo).

A seguir é montada, coluna por coluna, a matriz que seria  $X$  ( $n \times k$ ) da expressão IV.15 ou, opcionalmente, com duas colunas a mais, segundo IV.35. No máximo, esta matriz será de 12 colunas por 400 linhas.

Simultaneamente com a matriz das contagens líquidas dos padrões é montada a matriz  $V$  ( $k \times n$ ) das variâncias.

### 3.4 Cálculo dos coeficientes

É, então, efetuado o cálculo dos pesos, - simples ou de acordo com PARR e LUCAS (op.cit) pela expressão IV.27 alterada para a forma

$$V_{ii} = \text{var } Y_i - h \sum \alpha_j^2 \text{var } X_{ij}$$

na qual  $h$  é posto igual a 1 (PARR) ou igual a zero (clássico). Na opção  $h = 1$ , em que há iterações, começa-se com  $\alpha = 0$  no primeiro ciclo; nos seguintes os  $\alpha_j$  são as estimativas obtidas no ciclo anterior.

Calcula-se neste ponto a matriz  $\hat{\theta}$  de acordo com a expressão IV.19 (para isto são chamadas as subrotinas MINV e ARRAY).

Se for o caso da opção de PARR e LUCAS, compara-se o valor de  $\hat{\theta}$  com o obtido no ciclo anterior. A iteração terminará quando o desvio padrão de  $\hat{\theta}$  for muito maior do que a correção a se fazer. Por sua vez, o desvio padrão de  $\hat{\theta}$  é estimado através de IV.20 na qual se põe  $\sigma^2 = 1$ .

Se algum  $\theta_j$  for menor do que zero, o padrão será eliminado, se

$$\theta_j < -1,645\sqrt{\text{var}(\theta_j)}$$

No caso de

$$-1,645\sqrt{\text{var}(\theta_j)} < \theta_j < 0,$$

então, considera-se como não detectado.

No caso da correção de zero e de ganho a matriz  $\hat{\theta}$  contém as informações sobre essas correções, segundo as expressões IV.32 a IV.35. Volta-se então ao início e fazem-se as correções devidas no espectro da amostra.

### 3.5 Cálculos finais

Calcula-se  $s^2$ . Em seguida chama-se a subrotina FINAL, que calcula as concentrações, seus desvios padrões, o erro relativo e imprime o quadro de resultados.

Os comentários são feitos de acordo com o exposto no item 2 do Capítulo IV, no nível de significância de 0,95.

CAPÍTULO VI

PARTE EXPERIMENTAL

A obtenção de dados experimentais foi feita, já do início, com grande meticulosidade. Desde a montagem do detector num castelo, até a verificação dos dados perfurados em cartões procurou-se reduzir ao mínimo os erros de todos os tipos.

Infelizmente, próximo ao término do trabalho queimou-se o transformador da fonte de tensão do analisador multicanal. Tentou-se fazer novo enrolamento mas não se conseguiu bom resultado. Devido à dificuldade de se conseguir o original, o que envolvia importação e grande atraso, decidiu-se improvisar uma fonte, ora em funcionamento, que não merece inteira confiança.

Procurando compensar essas dificuldades realizou-se um estudo mais detalhado somente das amostras analisadas com o transformador original. Os dados referentes a padrões e amostras de urânio e tório por nêutrons retardados foram obtidos por empréstimo da prof.<sup>a</sup> Jane Maria N. de Magalhães Alves. São parte de sua tese recentemente concluída sobre análise desses materiais por nêutrons retardados.

## 1. PREPARO E IRRADIAÇÕES

### 1.1 Padrões

Sempre que existentes, utilizaram-se óxidos espectrograficamente puros da Johnson Matthey. Na falta de material dessa fabricação preferiu-se E. Merck.

Não se fez um estudo exaustivo de sua pureza sob o ponto de vista de ativação. Limitou-se a uma inspeção dos picos presentes na faixa de energia de interesse (200 a 2000 keV).

O manuseio dos padrões e dos tubos de irradiação foi feito com espátulas de plástico e com luvas de borracha.

Evitou-se fazer soluções, para minimizar-se a possibilidade de contaminação mas pouco se pôde fazer nesse caso, já que as massas envolvidas eram frequentemente muito pequenas. Em vários casos utilizou-se uma balança Kahn RG sensível a 0,005 mg.

Foram postas em tubos de polietileno de 1,7 cm de diâmetro por 6,5 cm de altura, tampados. A fabricação e o manuseio prévio desses tubos é rotina no laboratório.

### 1.2 Amostras

Foram considerados amostras todos os padrões nos quais se cometeu algum pequeno erro de preparo, especialmente nas irradiações, e que não as tornassem imprestáveis. Poucas foram preparadas especialmente para esse fim específico. De qualquer maneira, frequentemente eram de material de pureza equivalente à dos padrões. Também seu manuseio foi cuidadoso como o dos padrões, utilizando os mesmos tubos de irradiação.

### 1.3 Irradiações

Foram feitas no reator IPR-R1.

Os tubos menores, já descritos, foram inseridos em outros maiores de poliestireno, comumente utilizados na irradiação de amostras naquele reator.

Procurou-se irradiar, sempre que possível, um tempo da ordem de grandeza da meia vida do isótopo desejado.

A escolha das potências e das massas a serem irradiadas sempre foi um pouco arbitrária. Levava-se em conta a maior facilidade de se efetuarem irradiações com potências compreendidas entre 1W a 100kW. Entretanto, com o fim de se prevenirem erros de mudança de escala no reator preferiram-se potências altas para a maior parte das amostras. Isto porque a precisão nas operações de pesagem, ainda que de massas pequenas, e de diluição era bem melhor do que a alcançada no estabelecimento da potência do reator.

Procurou-se manter a mesa girando durante todas as irradiações de padrões. Por outro lado, nunca se cuidou da verificação da existência de amostras altamente absorventes de nêutrons próximas.

Nunca se monitorou a fluxo integrado na irradiação.

Cálculos aproximados eram feitos para se obter 0,1 $\mu$ Ci no início das contagens.

Sempre que viável esperou-se aproximadamente uma meia vida antes do início das contagens.

## 2. CONTAGENS

### 2.1 Equipamento

Utilizou-se um multicanal Packard de 400 canais tendo como detector um cristal de NaI(Tl) de 7,6cm de diâmetro pela mesma altura (3"x3"). A montagem foi a da fig. VI.1. A figura VI.2 mostra detalhes do castelo que foi construído de tijolos de concreto pesado (hematítico). Um enchimento de plástico, de eficiência não comprovada, foi utilizado para se minimizarem as variações de temperatura do cristal.

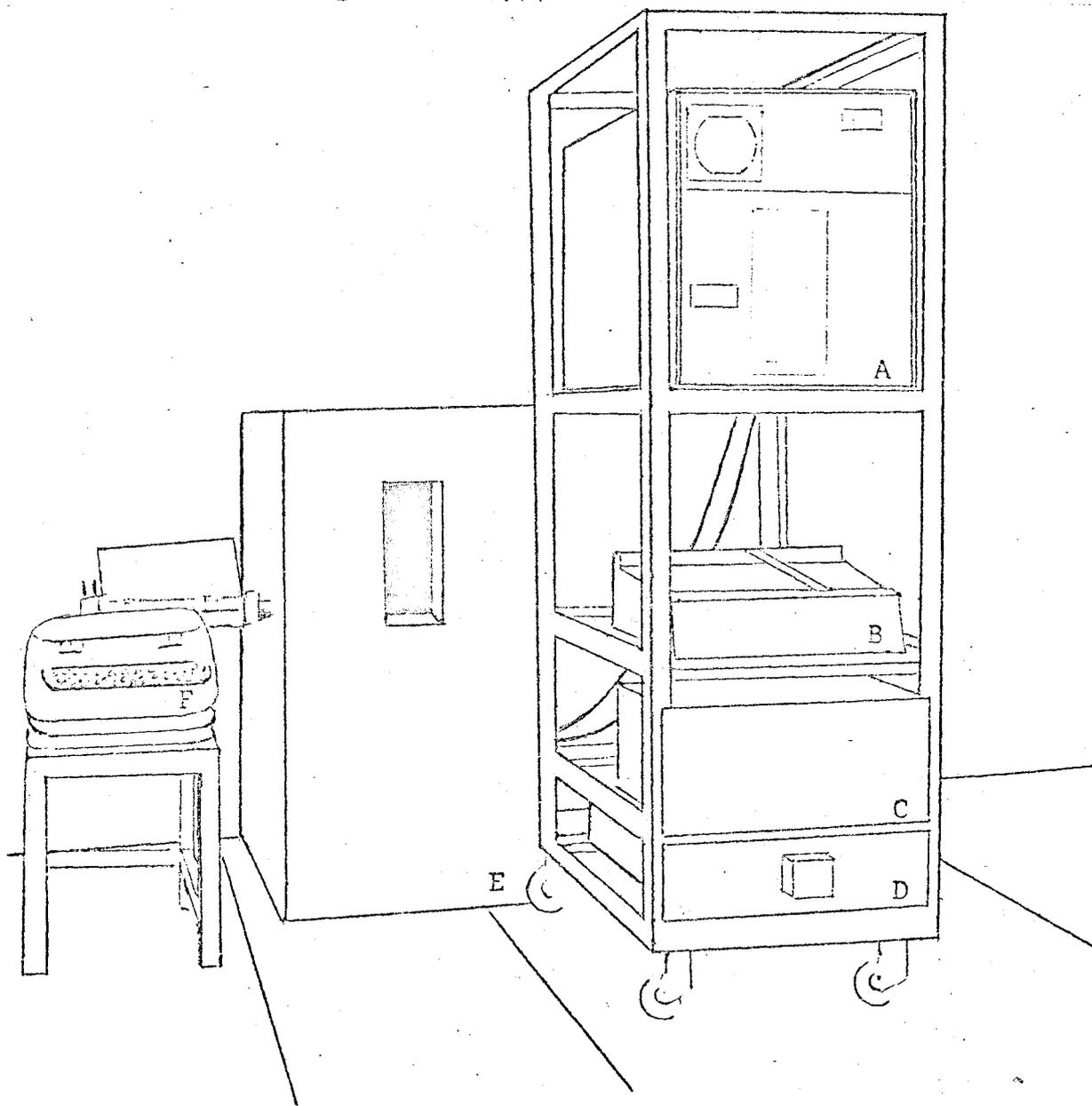


FIGURA VI-1: Montagem experimental de contagem: A-multicanal; B-registrador gráfico; C-redutor de espectros (não utilizado); D-conversor paralelo/série; E-castelo e F-máquina de escrever.

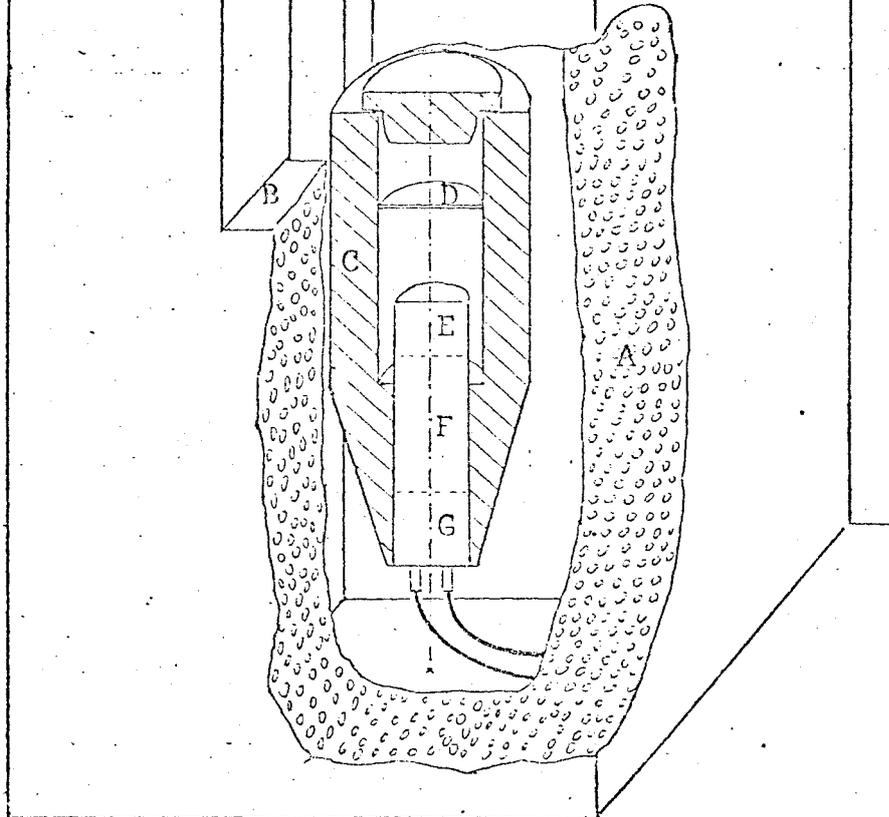


FIGURA VI-2: Detalhe do castelo em que foi instalado o detector; A-concreto hematílico; B-janela; C-castelo de chumbo; D-suporte da amostra; E-cristal; F-fotomultiplicadora; G-pré-amplificador.

## 2.2 Técnica

Na época das medidas o equipamento foi mantido permanentemente ligado. A tensão da fotomultiplicadora foi 900V.

Sempre se fez uma medida preliminar em cada caso. Se a atividade fosse excessivamente alta, tempo morto maior do que 2%, esperava-se a amostra decair um pouco. Se, ao contrário, a atividade fosse demasiadamente baixa, refazia-se o padrão (amostra). Procurava-se, com isso, obter uma contagem inicial tão alta quanto possível sem tempo morto apreciável.

Antes de cada medida o ganho do sistema era ajustado de maneira a se obter uma faixa de trabalho de zero a 1 MeV (5keV/canal). Ocasionalmente fazia-se ajuste do zero.

Imediatamente antes da medida da amostra, ou logo depois, procedia-se à medida do seu "background".

Após cada contagem fazia-se inspeção rápida na tela do osciloscópio quanto à queda de pontos. Verificada a boa qualidade do espectro ele era retirado num registrador gráfico e numa máquina de datilografia.

Disponha-se também de uma perfuradora de fita de papel que nunca chegou a funcionar a contento.

A escolha dos canais de calibração era feita ante os dados numéricos da máquina de datilografia. Arbitrou-se o erro global em medidas de massas, de volumes, de tempos de potências, de distribuição de fluxo em 1%.

### 2.3 Computação

Ainda que a perfuradora de fita houvesse funcionado bem, teria havido o problema da conversão para cartão, visto que o CECOM (Centro de Computação da UFMG) não dispõe de leitora de fita de papel.

Em vista das dificuldades, e em caráter precário, perfuraram-se os dados em cartões com auxílio de perfuradoras comuns.

Como se não bastassem esses problemas observaram-se erros devidos a cartões de dimensões fora do gabarito.

### 2.4 Resultados

A tabela VI.1 mostra o efeito de modificações arbitrárias nos canais de calibração e da opção, clássica ou de PARR, numa amostra pura de Cr.

A mesma amostra foi analisada com canais de calibração 60,5 e 401 sendo dados os componentes Na, Cl e Cr com a opção PARR. O Cl foi eliminado pelo programa,  $s^2 = 3,1$  e os teores de Cr e Na foram, respectivamente,  $97,5 \pm 1,2$  (%) e  $618 \pm 85$  (ppm).

A tabela VI.2 mostra as correções totais de zero e de ganho efetuadas numa amostra, dadas diversas combinações de canais de calibração.

Na tabela VI.3 comparam-se as opções clássica e de PARR, quanto aos valores de  $s^2$  para uma amostra contendo 10,0 mg de Cl.

Nas tabelas VI.4 e VI.5 apresentar-se os resultados de medidas diversas de urânio e de tório juntamente com os obtidos de curvas de decaimento.

Finalmente, na tabela VI.6, mostram-se os resultados obtidos com amostras sintéticas de urânio e tório.

TABELA VI.1 - Alguns resultados obtidos com uma amostra contendo 100% de Cr

Canais de calibração		Opção	$s^2$	%	Desvio padrão
Inicial	Final				
61	400	C	51	101,1	1,1
62	400	C	893	92,8	4,8
61	400	P	28,3	101,5	1,1
61,5	400	P	171	99,1	2,7
60,9	404,5	P	24,2	102,0	1,0

(\*) C indica opção clássica

P indica opção PARR

TABELA VI.2 - Correções totais de zero e de ganho efetuadas automaticamente numa amostra, dadas diversas combinações de canais de calibração (opção clássica). O ganho de referência é 6,9307.

Canais de calibração		Correção de zero	Correção de ganho
Inicial	Final		
0	330	- 2,08	+ 0,835x10 <sup>-2</sup>
0	329	- 1,66	+ 0,491x10 <sup>-2</sup>
0	328	- 1,49	- 0,287x10 <sup>-2</sup>
0	327	- 0,93	- 0,526x10 <sup>-2</sup>
0	326	- 1,02	- 1,52 x10 <sup>-2</sup>
1	327	- 1,16	- 0,82 x10 <sup>-2</sup>
2	328	- 1,62	- 0,45 x10 <sup>-2</sup>
3	329	- 2,45	- 0,54 x10 <sup>-2</sup>
4	330	- 2,51	+ 2,56 x10 <sup>-2</sup>
0	326,7	- 0,71	- 4,98 x10 <sup>-2</sup>

TABELA VI.3 - Valores de  $s^2$  obtidos numa amostra corrigida de zero e de ganho para a opção clássica e PARR.

Canais de calibração		Valores de $s^2$	
Inicial	Final	Clássica	PARR
0	330	1,75	0,52
0	329	1,95	0,63
0	328	1,80	0,53
0	327	1,80	0,53
0	326	1,94	0,57
1	327	1,89	0,56
2	328	1,76	0,52
3	329	1,88	0,55
4	330	1,79	0,53
0	326,7	1,75	0,52

TABELA VI.4 - Resultados de análises de Th em amostras reais por diversos métodos e pelo estudo das curvas de decaimento (1).

Amostra	RX(2)	C(3)	NR(4)	Q(5)	Média	Calculado
834	1,93	1,58	2,24	1,75	1,87	1,8 ± 0,2
835	2,35	1,87	2,93	1,87	2,25	2,2 ± 0,3
836	2,40	1,81	2,77	1,96	2,23	2,1 ± 0,2
840	2,00	1,60	2,36	1,70	1,91	1,8 ± 0,2
841	2,02	1,65	2,20	1,92	1,95	1,8 ± 0,2
630B	0,036	0,121			0,078	ND
520F	0,154	0,156			0,155	ND
520E	0,196	0,253			0,224	ND
636B	0,077	0,091			0,084	ND
640	0,129	0,239			0,184	ND(6)
641	0,247	0,246			0,247	

1) Opção PARR. As concentrações são as mesmas na opção clássica e as variâncias iguais ou ligeiramente menores.

2) Raios-X

3) Colonimetria

4) Nêutrons retardados

5) Ativação neutrônica com separação química

6) Matriz quase singular ( $s^2 = 3,1 \times 10^4$ )

TABELA VI.5 - Resultados de análise de U nas mesmas amostras da Tabela VI.4 (opção PARR, mesmas convenções) usando 1 componente (U) ou 2 (U+Th).

Amostra	RX	C	NR	Q	Média	Calculado	
						U	U+Th
834	0,064	0,056	0,055	0,054	0,058		0,051±0,004
835	0,074	0,056	0,056	0,060	0,062		0,053±0,004
836	0,060	0,055	0,059	0,060	0,060		0,055±0,004
840	0,059	0,048	0,052	0,052	0,054		0,051±0,004
841	0,059	0,053	0,056	0,052	0,052		0,051±0,004
630B	0,210	-	0,263	0,184	0,219	0,228±0,005	0,237±0,007
520F	0,099	-	0,084	0,080	0,088	0,071±0,003	0,067±0,004
520E	0,215	-	0,226	0,202	0,214	0,194±0,004	0,194±0,005
636B	0,073	-	0,088	0,079	0,082	0,078±0,003	0,077±0,004
640	0,447	-	0,570	0,544	0,520	0,050±0,006	ND (1)
641	0,034	-	0,093	0,090	0,092	0,078±0,003	0,080±0,004

1) Matriz aproximadamente singular ( $s^2 = 3,1 \times 10^4$ )

TABELA VI.6 - Resultados de cálculo de teores de urânio e de tório em amostras sintéticas (\*).

Amostra	Tório			Urânio		
	Posto	Encontrado		Posto	Encontrado	
		C	P		C	P
VII	34,3	19±5	21±4	3,40	3,68±0,05	3,66±0,08
VIII	49,8	45±5	47±5	3,18	3,24±0,08	3,21±0,08
IX	68,6	55±4	57±5	2,75	2,95±0,08	2,91±0,08
X	91,6	77±5	79±5	2,29	2,43±0,09	2,40±0,09
XI	115,8	102±5	103±5	1,81	1,95±0,08	1,93±0,08
XII	137,6	132±5	133±5	1,38	1,40±0,08	1,38±0,08
XIII	157,4	140±4	141±4	0,953	1,10±0,07	1,08±0,07
XIV	172	174±4	175±4	0,694	0,71±0,07	0,69±0,07
XV	184	173±5	175±5	0,459	0,60±0,09	0,57±0,09
XVI	192	169±4	170±4	0,299	0,34±0,07	0,31±0,07

\* C indica opção clássica

P indica opção PARR

CAPÍTULO VII

DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

## 1. INTRODUÇÃO

A necessidade de se porem convenientemente os problemas fundamentais da análise de espectros antecipou a discussão de vários assuntos que, aqui, só serão revistos muito superficialmente. Por outro lado, a excelência do método dos mínimos quadrados para esse fim já está demonstrada há vários anos como se indicou na vasta bibliografia revista no Capítulo IV. Precisaria, sim, ser discutida a necessidade dos Capítulos II e III se os dois seguintes, os Capítulos IV e V, não houvessem exigido praticamente todo o material exposto nos primeiros, e, senão para se dispor de um suporte teórico - prático próximo, com terminologia unificada, pelo menos, para se recordarem alguns fundamentos de matérias afins que aju-

daram e certamente ainda o farão na solução de problemas novos da análise de espectros. Além disso, neste Capítulo VII mesmo, ainda serão utilizados conceitos revisitos naqueles primeiros.

Possivelmente a objeção mais séria que possa ser feita seria perguntar-se por que um trabalho de tal extensão se os detectores de Ge(Li) dentro de pouco tempo tomarão totalmente o lugar dos de NaI. Mas a falha maior da objeção é a incerteza na época da substituição, se um dia o farão totalmente. É que, não obstante a péssima resolução dos detectores de NaI, sua eficiência é incomparavelmente maior do que a dos de Ge(Li) - e há sempre os casos de análise de traços de elementos em que a eficiência é o problema capital. Além disso, não obstante os primeiros insucessos (sucessos limitados, talvez fosse melhor) da utilização do método dos mínimos quadrados à análise de espectros de misturas, provenientes do Ge(Li), suas possibilidades ainda são grandes. Acrescente-se ao que foi dito que o estudo realizado neste trabalho se aplica, em princípio, a qualquer mistura (curvas de decaimento radioativo, curvas de absorção espectrofotométrica, curvas provenientes de medidas eletrométricas etc). Foi feita uma tentativa, sem sucesso, de aplicação à análise de curva de espectrofotômetro, mas acredita-se que houve erro na obtenção dos dados.

Diante do exposto serão vistas nesta parte somente as discussões e conclusões sobre o programa HAPCO III resultados da comparação do método de PARR com o clássico das correções de zero e de ganho e da aplicabilidade do método às curvas de decaimento.

O problema da minimização dos erros pela

escolha do menor número de componentes considera-se suficientemente discutido no Capítulo IV (item 4.5.3.1).

Em todo o trabalho um dos maiores problemas foi a inversão da matriz indicada em IV.20.

## 2. O PROGRAMA HARGO III

Trata-se de um programa revisto cuidadosamente durante um longo período. Deve estar quase totalmente isento de erros de programação e de saídas imprevisíveis. Como todo programa muito automático apresentou, entretanto, problemas na sua confecção alguns deles sem solução satisfatória.

Por outro lado, a introdução de todas as características desejáveis de uma só vez o tornaria demasiadamente difícil para a utilização em regime de rotina.

Além disso, são tantos os possíveis pequenos detalhes num programa como este que se eles fossem levados a sério o programa nunca chegaria a um fim. Vários desses pontos foram incluídos nele e não foram descritos no Capítulo anterior nem serão discutidos neste.

## 2.1 Cadeia ou ramificação radioativa

Trate-se de um tipo de interferência nuclear em que um nuclídeo alvo produz dois nuclídeos radioativos, ou mais, devido à formação de uma cadeia ou a uma ramificação.

O programa não é capaz de resolver satisfatoriamente estes casos porque a função FUNF se aplica à desintegração simples. É verdade que a opção PARR é simétrica com relação aos componentes, o que permitiria a adaptação de FUNF e a utilização de tantos padrões compostos quantos fossem os nuclídeos da cadeia ou das ramificações, mas isso não pôde ainda ser tentado.

Outra possibilidade de utilização do FARGO III nestes casos é irradiar a amostra, deixá-la esfriar e contá-la exatamente os mesmos tempos que o padrão.

Finalmente, se um dos radioisótopos formados tiver meia vida muito maior do que o resto de sua família poder-se-á fazer a análise com base exclusivamente nele (após o desaparecimento dos outros).

É claro que não se tratando de isômeros radioativos pode-se fazer a separação dos nuclídeos e calcular-se os elementos indiretamente como fizeram GUINN e LASH<sup>49</sup>.

## 2.2 Valores negativos no alisamento

Quando o número de contagens é muito pequeno podem ocorrer valores negativos no alisamento. Especialmente porque são valores muito próximos de zero não há muita importância em se permitirem tais anomalias nos padrões gravados, isto é, no caso da opção de PARR, entrarão com uma contribuição desprezível na formação do peso. Não há, assim, necessidade de se limitar a faixa de energia em que o padrão é utilizável. Sua contribuição será efetivamente nula na opção clássica.

Já no alisamento da amostra, opção clássica, são inadmissíveis valores negativos, que dariam pesos negativos.

Além do exposto acima, seria muito complicado um algoritmo eficiente na verificação da posição da anomalia, para que se abandonasse a parte superior ou inferior do espectro.

Sem dúvida que talvez o problema se resolvesse bem facilmente com a utilização de algum método misto, como de polinômios e de médias de canais vizinhos. Mas isto não chegou a ser feito em HARGO III.

O algoritmo utilizado em HARGO III sonda se o valor negativo está no último décimo da faixa ou no primeiro. Para evitarem-se problemas maiores mandou-se escrever sempre a faixa de energia realmente utilizada para a análise.

### 2.3 Matrizes singulares ou quase singulares

Sob o ponto de vista de cálculo, as matrizes quase singulares (expressão um tanto difícil de ser definida já que envolve tanto a Estatística como o Cálculo Numérico) são dos problemas mais sérios. Isto porque, neste caso, mesmo os pequenos erros de aproximação numérica levam a valores absurdos na inversão dessas matrizes. Como consequência desse problema obtêm-se, até, variâncias negativas.

Nestes casos considerou-se como não satisfeito o teste de convergência. Persistindo o impasse interrompe-se o cálculo e imprime-se mensagem do acontecido.

Não se encontrou uma maneira fácil de se automatizar a solução no caso de a matriz ser singular. O interessado é que tomará a decisão eliminando algum padrão.

### 3. CORREÇÕES DE ZERO E DE GANHO

A finalidade maior dessas correções, como apontado no Capítulo IV é melhorar-se o estimador das variâncias, já que de outro modo ele será fortemente tendencioso, para mais. Os valores das concentrações pouco sofrem com pequenos erros de zero e de ganho e quando o fazem, e esta é uma observação muito interessante, sua variância cresce de maneira que sua estimativa está sempre próxima do valor correto (em termos de  $\sigma$ ). Isto significa que nos piores casos o interessado está garantido pelo erro calculado (ainda que incorreto).

A correção de ganho é muito mais importante do que a de zero. De fato teve-se a impressão de que a primeira frequentemente absorvia a segunda. Uma possibilidade futura do HARGO III é de passar a corrigir só o ganho. Entre outras coisas certamente haveria muito menos casos de matrizes singulares ou quase singulares. É óbvio que, para se corrigir somente ganho, deve-se procurar trabalhar com intervalos de energia não

muito grandes. As faixas menores são especialmente úteis no caso da opção clássica.

Fora das particularidades apontadas acima a opção correção de zero e de ganho se mostrou bastante útil (sem dúvida que é tendenciosa, mas um processo iterativo leva rapidamente as variâncias a níveis aceitáveis). Não é, todavia, um método para ser utilizado em regime de rotina devido ao tempo de computação envolvido.

No desenvolvimento do método de correção de zero e de ganho verificou-se ser inconveniente o uso das expressões IV.31 a IV.35. Isto porque quando as correções se tornavam pequenas (e que necessariamente ocorria no processo de iteração) a matriz se tornava quase singular levando à divergência. Em vista disso trabalhou-se com os resíduos (IV.37).

Não se comparou este método de correção de zero e de ganho com o de Pasternack por problemas de tempo e de espaço.

#### 4. OPÇÃO PARR versus OPÇÃO CLÁSSICA

Na maior parte das vezes a opção PARR reduziu as variâncias a níveis um pouco mais baixos do que a clássica e melhorou as estimativas (tendenciosas) das concentrações (v. TABELAS VI.1, VI.3, VI.4, VI.5 e VI.6).

No caso das curvas de decaimento, surpreendentemente, a opção PARR conservou o valor das variâncias ou aumentou-as ligeiramente, e, praticamente, não corrigiu as concentrações.

A opção PARR apresentou, como já mencionadas uma característica operacional bastante favorável ao lado de outra desfavorável. A primeira foi de evitar pesos negativos (que ocorrem no alisamento de variâncias pequenas) limitando o intervalo de análise. A segunda foi de levar com mais frequência a paradas do computador por convergência muito lenta ou mesmo por divergência nas iterações. As divergências ocorreram no caso de matrizes quase singulares.

## 5. APLICABILIDADE ÀS CURVAS DE DECAIMENTO

Os resultados das curvas de decaimento são bastante bons para o caso de nêutrons retardados de urânio e tório, mesmo sem alisamento das variâncias, exceção feita à amostra XV que parece conter algum erro de perfuração de dados, ainda que não perceptível no estudo dos desvios.

Devido à semelhança dos espectros é de se esperar alguma tendenciosidade, especialmente nos casos limites - amostras muito pobres em um dos dois elementos. É o que acontece visivelmente na amostra de número VII. Realmente, há uma leve indicação de que os valores do tório sejam tendenciosos, por falta, em um a dois desvios padrões e que o oposto ocorra com o urânio, em ambas as opções (PARR e clássica) no caso de análise sem alisamento das variâncias. De qualquer maneira, os resultados já são suficientemente bons para sua utilização imediata em rotina.

Este é um caso típico de problema de aplicação de computadores à Estatística citado no fim do Ca-

pítulo II. Como se conhecem aproximadamente as meias vidas dos nêutrons retardados de ambos os elementos pode-se, pelo menos em princípio, gerar decaimentos afetados de flutuações estatísticas de um grande número de amostras e determinar-se "empiricamente" a sua tendência em função das concentrações.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise total de um espectro proveniente de um sistema funcionando com NaI(Tl) como detector não é uma tarefa fácil, em vista da perda de informação ocorrida em todo o processo, desde a detecção.

O desconhecimento da composição qualitativa da amostra pode tornar o problema ainda mais complicado devido à semelhança de alguns espectros.

O método dos mínimos quadrados com peso se aplica de maneira excelente aos casos de análise qualitativa dos elementos já feita e de conhecimento muito bom dos pontos de calibração. No caso de rãs calibradas

ções leva a erros muito grandes nas variâncias.

O próprio método dos mínimos quadrados pode ser utilizado na calibração. Neste caso, entretanto, há limitações importantes que se devem ter em mente. Mais uma vantagem do estudo dos resíduos se vê claramente nas correções de zero e de ganho.

O método de PARR apresenta algumas vantagens sobre o clássico. Os dados não satisfazem o modelo clássico e o de PARR não tem plena justificativa Estatística. Eles se equivalem.

APÊNDICE I

LISTAGEM DO PROGRAMA HARGO III

```
// OPTION LIST, LINK, LOG
// EXEC IPRPTAN
```

```
DCS FORTRAN IV 360N=FD=479 3=6
```

```
// HTC RCC, NAME=GRAVA
```

```
OPTIONS IN EFFECT
```

```
LCAD =4
DECK NO
LIST YES
LISTX NO
```

```
RCC
```

```
DCS FORTRAN IV 360N=FD=479 3=6 GRAVA DATE 04/12/73 TIME
```

```

0001 REAL LAMB
0002 INTEGER CBAP, CAST, CAP(0), CAT(63)
0003 DIMENSION X(400), Y(10), P(160), W(400), WAJ(400), XAJ(400)
0004 DATA CRAR/'', CAST/'', KCCNT/'CCNT', KBRA/'', CAT/63''
0005 DEFINE FILE 1(76,084F,U,18K)
0006 LPTITUA 00S DADCS ESPECTRAIS (PADRAC)
0007 '1 DC 3 I=1,40
0008 REAC(1,2)(Y(J),J=1..10)
0009 '2 FCYAT(1,FR)
0010 DC 3 J=1,10

```



```

0034 W(I)=XAJ(I)/(T3+T3)+(W*AJ(I))/(T4+T4)
0035 X(I)=XAJ(I)/T3=W*AJ(I)/T4
0036 WRITE(2,8)(X(I),I=1,MAX)
C
0037 CALL ALISA(W,IMIN,MAX,I)
0038 IF((I3.EQ.0))WRITE(3,8)(W(I),I=1,MAX)
C
0039 CALCULC DL F
0040 LAMB=.69314719/TFEJA
0041 F=FUNF(PCT,FHI,PESC,TFEJA,T1,T2,T3)
0042 CALL GCPA(CAM,IFE,IPCSI)
0043 WRITE(3,3)IRE
0044 FFORMAT(1H,1,/,12P(' '),/,4PX,UTILIZACAO=',I5,/,12P(' '),/)
0045 WRITE(1,1)(PHSI)CAB,IR,(X(I),I=1,400),(W(I),I=1,400),TTC,CAB,F,LAMB
0046 T,TFEJA,PESC,FHI,PCT,T1,T2,T3,T4,CCA,CCR,ECA,EEB,MAX,EMIN,IMIN
0047 WRITE(3,11)
C
0048 FFORMAT(1H,/,/,/,)
0049 WRITE(3,12)(CAB(I),I=1,9)
0050 FFORMAT(' ',SA1)
0051 WRITE(3,13)PESC,TFEJA,LAMB,F
0052 FFORMAT(1H,/,PESC=',F12.4,/,',TFEJA=',E12.5,/,',LAMB=',E12.5,/,',F=
0053 ',E12.5)
0054 WRITE(3,14)TTC
0055 FFORMAT(1H,/,TC=',F13.4)
0056 WRITE(3,15)FHI,PCT,T1,T2,T3,T4,CCA,CCB,FEA,EFB,EMIN,MAX,IMIN
0057 FFORMAT(1H,/,FHI=',F13.4,/,',PCT=',F13.4,/,',T1=',F14.4,/,',
0058 T2=',F14.4,/,',T3=',F14.4,/,',T4=',F14.4,/,',CA=',F14.4,/,',
0059 CCB=',F14.4,/,',FEA=',F14.4,/,',EFB=',F14.4,/,',EMIN=',F13.4,/,',
0060 MAX=',I14,/,',IMIN=',I13,/)
0061 READ(1,16)KA
0062 FFORMAT(14)
0063 IF(KA-KCENT)17,1,17
0064 WRITE(3,18)
0065 FFORMAT(1H,/,/,/,',PROGRAMA HARGO III)
0066 CALL EXIT
0067 END

```



```

0029     TAB (K+9)=R
0030     TAB (K+10)=IPCSI
0031     WRITE (11,11)(TAB(I),I=1,840)
0032     RETURN
0033
0034     I CCNTIAUF
0035     WRITE (2,33)
0036     33 FORMAT (1F,12A(10)),7,1X,10X,'CAPACIDADE CA TABELA ESGCTADA')
0037     WRITE(3,99)(TAB(I),I=1,840)
0038     99 FORMAT(10X,25A4)
0039     CALL EXIT
0040     FND

```

DCS FORTRAN IV 260N-ED-479 3-6 AJUST DATE 04/12/73 TIME

```

0041     SUBROUTINE AJUST(ITCC,MAX,MAXV,EMIN,IMIN,X,CC,TO,T,CA,CB,EA,EB,XA)
0042     DIMENSION X(1),XAJ(400),XA(1)
0043     C
0044     C
0045     C
0046     C
0047     C
0048     C
0049     C
0050     C
0051     C
0052     C
0053     C
0054     C
0055     C
0056     C
0057     C
0058     C
0059     C
0060     C
0061     C
0062     C
0063     C
0064     C
0065     C
0066     C
0067     C
0068     C
0069     C
0070     C
0071     C
0072     C
0073     C
0074     C
0075     C
0076     C
0077     C
0078     C
0079     C
0080     C
0081     C
0082     C
0083     C
0084     C
0085     C
0086     C
0087     C
0088     C
0089     C
0090     C
0091     C
0092     C
0093     C
0094     C
0095     C
0096     C
0097     C
0098     C
0099     C
0100     C
0101     C
0102     C
0103     C
0104     C
0105     C
0106     C
0107     C
0108     C
0109     C
0110     C
0111     C
0112     C
0113     C
0114     C
0115     C
0116     C
0117     C
0118     C
0119     C
0120     C
0121     C
0122     C
0123     C
0124     C
0125     C
0126     C
0127     C
0128     C
0129     C
0130     C
0131     C
0132     C
0133     C
0134     C
0135     C
0136     C
0137     C
0138     C
0139     C
0140     C
0141     C
0142     C
0143     C
0144     C
0145     C
0146     C
0147     C
0148     C
0149     C
0150     C
0151     C
0152     C
0153     C
0154     C
0155     C
0156     C
0157     C
0158     C
0159     C
0160     C
0161     C
0162     C
0163     C
0164     C
0165     C
0166     C
0167     C
0168     C
0169     C
0170     C
0171     C
0172     C
0173     C
0174     C
0175     C
0176     C
0177     C
0178     C
0179     C
0180     C
0181     C
0182     C
0183     C
0184     C
0185     C
0186     C
0187     C
0188     C
0189     C
0190     C
0191     C
0192     C
0193     C
0194     C
0195     C
0196     C
0197     C
0198     C
0199     C
0200     C
0201     C
0202     C
0203     C
0204     C
0205     C
0206     C
0207     C
0208     C
0209     C
0210     C
0211     C
0212     C
0213     C
0214     C
0215     C
0216     C
0217     C
0218     C
0219     C
0220     C
0221     C
0222     C
0223     C
0224     C
0225     C
0226     C
0227     C
0228     C
0229     C
0230     C
0231     C
0232     C
0233     C
0234     C
0235     C
0236     C
0237     C
0238     C
0239     C
0240     C
0241     C
0242     C
0243     C
0244     C
0245     C
0246     C
0247     C
0248     C
0249     C
0250     C
0251     C
0252     C
0253     C
0254     C
0255     C
0256     C
0257     C
0258     C
0259     C
0260     C
0261     C
0262     C
0263     C
0264     C
0265     C
0266     C
0267     C
0268     C
0269     C
0270     C
0271     C
0272     C
0273     C
0274     C
0275     C
0276     C
0277     C
0278     C
0279     C
0280     C
0281     C
0282     C
0283     C
0284     C
0285     C
0286     C
0287     C
0288     C
0289     C
0290     C
0291     C
0292     C
0293     C
0294     C
0295     C
0296     C
0297     C
0298     C
0299     C
0300     C
0301     C
0302     C
0303     C
0304     C
0305     C
0306     C
0307     C
0308     C
0309     C
0310     C
0311     C
0312     C
0313     C
0314     C
0315     C
0316     C
0317     C
0318     C
0319     C
0320     C
0321     C
0322     C
0323     C
0324     C
0325     C
0326     C
0327     C
0328     C
0329     C
0330     C
0331     C
0332     C
0333     C
0334     C
0335     C
0336     C
0337     C
0338     C
0339     C
0340     C
0341     C
0342     C
0343     C
0344     C
0345     C
0346     C
0347     C
0348     C
0349     C
0350     C
0351     C
0352     C
0353     C
0354     C
0355     C
0356     C
0357     C
0358     C
0359     C
0360     C
0361     C
0362     C
0363     C
0364     C
0365     C
0366     C
0367     C
0368     C
0369     C
0370     C
0371     C
0372     C
0373     C
0374     C
0375     C
0376     C
0377     C
0378     C
0379     C
0380     C
0381     C
0382     C
0383     C
0384     C
0385     C
0386     C
0387     C
0388     C
0389     C
0390     C
0391     C
0392     C
0393     C
0394     C
0395     C
0396     C
0397     C
0398     C
0399     C
0400     C
0401     C
0402     C
0403     C
0404     C
0405     C
0406     C
0407     C
0408     C
0409     C
0410     C
0411     C
0412     C
0413     C
0414     C
0415     C
0416     C
0417     C
0418     C
0419     C
0420     C
0421     C
0422     C
0423     C
0424     C
0425     C
0426     C
0427     C
0428     C
0429     C
0430     C
0431     C
0432     C
0433     C
0434     C
0435     C
0436     C
0437     C
0438     C
0439     C
0440     C
0441     C
0442     C
0443     C
0444     C
0445     C
0446     C
0447     C
0448     C
0449     C
0450     C
0451     C
0452     C
0453     C
0454     C
0455     C
0456     C
0457     C
0458     C
0459     C
0460     C
0461     C
0462     C
0463     C
0464     C
0465     C
0466     C
0467     C
0468     C
0469     C
0470     C
0471     C
0472     C
0473     C
0474     C
0475     C
0476     C
0477     C
0478     C
0479     C
0480     C
0481     C
0482     C
0483     C
0484     C
0485     C
0486     C
0487     C
0488     C
0489     C
0490     C
0491     C
0492     C
0493     C
0494     C
0495     C
0496     C
0497     C
0498     C
0499     C
0500     C
0501     C
0502     C
0503     C
0504     C
0505     C
0506     C
0507     C
0508     C
0509     C
0510     C
0511     C
0512     C
0513     C
0514     C
0515     C
0516     C
0517     C
0518     C
0519     C
0520     C
0521     C
0522     C
0523     C
0524     C
0525     C
0526     C
0527     C
0528     C
0529     C
0530     C
0531     C
0532     C
0533     C
0534     C
0535     C
0536     C
0537     C
0538     C
0539     C
0540     C
0541     C
0542     C
0543     C
0544     C
0545     C
0546     C
0547     C
0548     C
0549     C
0550     C
0551     C
0552     C
0553     C
0554     C
0555     C
0556     C
0557     C
0558     C
0559     C
0560     C
0561     C
0562     C
0563     C
0564     C
0565     C
0566     C
0567     C
0568     C
0569     C
0570     C
0571     C
0572     C
0573     C
0574     C
0575     C
0576     C
0577     C
0578     C
0579     C
0580     C
0581     C
0582     C
0583     C
0584     C
0585     C
0586     C
0587     C
0588     C
0589     C
0590     C
0591     C
0592     C
0593     C
0594     C
0595     C
0596     C
0597     C
0598     C
0599     C
0600     C
0601     C
0602     C
0603     C
0604     C
0605     C
0606     C
0607     C
0608     C
0609     C
0610     C
0611     C
0612     C
0613     C
0614     C
0615     C
0616     C
0617     C
0618     C
0619     C
0620     C
0621     C
0622     C
0623     C
0624     C
0625     C
0626     C
0627     C
0628     C
0629     C
0630     C
0631     C
0632     C
0633     C
0634     C
0635     C
0636     C
0637     C
0638     C
0639     C
0640     C
0641     C
0642     C
0643     C
0644     C
0645     C
0646     C
0647     C
0648     C
0649     C
0650     C
0651     C
0652     C
0653     C
0654     C
0655     C
0656     C
0657     C
0658     C
0659     C
0660     C
0661     C
0662     C
0663     C
0664     C
0665     C
0666     C
0667     C
0668     C
0669     C
0670     C
0671     C
0672     C
0673     C
0674     C
0675     C
0676     C
0677     C
0678     C
0679     C
0680     C
0681     C
0682     C
0683     C
0684     C
0685     C
0686     C
0687     C
0688     C
0689     C
0690     C
0691     C
0692     C
0693     C
0694     C
0695     C
0696     C
0697     C
0698     C
0699     C
0700     C
0701     C
0702     C
0703     C
0704     C
0705     C
0706     C
0707     C
0708     C
0709     C
0710     C
0711     C
0712     C
0713     C
0714     C
0715     C
0716     C
0717     C
0718     C
0719     C
0720     C
0721     C
0722     C
0723     C
0724     C
0725     C
0726     C
0727     C
0728     C
0729     C
0730     C
0731     C
0732     C
0733     C
0734     C
0735     C
0736     C
0737     C
0738     C
0739     C
0740     C
0741     C
0742     C
0743     C
0744     C
0745     C
0746     C
0747     C
0748     C
0749     C
0750     C
0751     C
0752     C
0753     C
0754     C
0755     C
0756     C
0757     C
0758     C
0759     C
0760     C
0761     C
0762     C
0763     C
0764     C
0765     C
0766     C
0767     C
0768     C
0769     C
0770     C
0771     C
0772     C
0773     C
0774     C
0775     C
0776     C
0777     C
0778     C
0779     C
0780     C
0781     C
0782     C
0783     C
0784     C
0785     C
0786     C
0787     C
0788     C
0789     C
0790     C
0791     C
0792     C
0793     C
0794     C
0795     C
0796     C
0797     C
0798     C
0799     C
0800     C
0801     C
0802     C
0803     C
0804     C
0805     C
0806     C
0807     C
0808     C
0809     C
0810     C
0811     C
0812     C
0813     C
0814     C
0815     C
0816     C
0817     C
0818     C
0819     C
0820     C
0821     C
0822     C
0823     C
0824     C
0825     C
0826     C
0827     C
0828     C
0829     C
0830     C
0831     C
0832     C
0833     C
0834     C
0835     C
0836     C
0837     C
0838     C
0839     C
0840     C
0841     C
0842     C
0843     C
0844     C
0845     C
0846     C
0847     C
0848     C
0849     C
0850     C
0851     C
0852     C
0853     C
0854     C
0855     C
0856     C
0857     C
0858     C
0859     C
0860     C
0861     C
0862     C
0863     C
0864     C
0865     C
0866     C
0867     C
0868     C
0869     C
0870     C
0871     C
0872     C
0873     C
0874     C
0875     C
0876     C
0877     C
0878     C
0879     C
0880     C
0881     C
0882     C
0883     C
0884     C
0885     C
0886     C
0887     C
0888     C
0889     C
0890     C
0891     C
0892     C
0893     C
0894     C
0895     C
0896     C
0897     C
0898     C
0899     C
0900     C
0901     C
0902     C
0903     C
0904     C
0905     C
0906     C
0907     C
0908     C
0909     C
0910     C
0911     C
0912     C
0913     C
0914     C
0915     C
0916     C
0917     C
0918     C
0919     C
0920     C
0921     C
0922     C
0923     C
0924     C
0925     C
0926     C
0927     C
0928     C
0929     C
0930     C
0931     C
0932     C
0933     C
0934     C
0935     C
0936     C
0937     C
0938     C
0939     C
0940     C
0941     C
0942     C
0943     C
0944     C
0945     C
0946     C
0947     C
0948     C
0949     C
0950     C
0951     C
0952     C
0953     C
0954     C
0955     C
0956     C
0957     C
0958     C
0959     C
0960     C
0961     C
0962     C
0963     C
0964     C
0965     C
0966     C
0967     C
0968     C
0969     C
0970     C
0971     C
0972     C
0973     C
0974     C
0975     C
0976     C
0977     C
0978     C
0979     C
0980     C
0981     C
0982     C
0983     C
0984     C
0985     C
0986     C
0987     C
0988     C
0989     C
0990     C
0991     C
0992     C
0993     C
0994     C
0995     C
0996     C
0997     C
0998     C
0999     C
1000     C

```

```

0018 A=R+P
0019 IA=A
0020 IF(A.GT.MAXV.CK.X(IA).LT.O.)GO TO 10
0021 CA=A-IA
0022 L=IA-1H
0023 XAJ(I)=CA*X(IA)-CE*X(IH)
0024 & IF(L)2,2,9
0025 9 XAJ(I)=XAJ(I)+X(IA=L)
0026 L=L-1
0027 GO TO 2
0028 2 CONTINUE
0029 GO TO 14
0030 MAX=IMAX
0031 14 IF(EMIN-EM)15,16,16
0032 15 EMIN=EM
0033 16 IF(IMIN-IM)17,18,18
0034 17 IMIN=IM
0035 18 DO 19 I=IMIN,MAX
0036 19 XAJ(I)=XAJ(I)
0037 RETURN
0038 END

```

```

0018
0019
0020
0021
0022
0023
0024
0025
0026
0027
0028
0029
0030
0031
0032
0033
0034
0035
0036
0037
0038

```

DCS FFT-RAN IV 260N-FC=479 2=6 FUNF DATE 04/12/73 TIME

```

FUNCTION FUNF(POT,FATPO,XMAS,TMEIA,T1,T2,T3)
V1=.69314718/TMFA
Z=.7182818
A1=V1*TI
A2=V1*AT2
A3=V1*AT3
IF(A1-...T)1,2,2

```

```

0001
0002
0003
0004
0005
0006
0007

```

```

0008      R1=A1
0009      GO TO 3
0010      A1=10010/7*A1
0011      B2=7*A12
0012      IF (A2000/A1)4,5,5
0013      B3=V1
0014      GO TO 6
0015      B3=(10010/7*A13)/T3
0016      FUNF=B2/(PCT*FATPC**XVAS*B)*B3
0017      RETURN
0018      END

```

DFS FORTRAN IV 360N=PO-479 2=6 ALISA DATE 04/12/73 TIME

```

0003      SUBROUTINE ALISA(X,IMIN,MAX,INC)
0004      DIMENSION XA(400),X(1)
0005      J=IMIN+2
0006      K=MAX+2
0007      DO 1 I=J,K
0008      XA(I)=(-3*X(I-2)+12*X(I-1)+17*X(J)+12*X(I+1)-3*X(I+2))/35
0009      GO TO 4
0010      IF(XA(I))5,5,2
0011      X(I)=XA(I)
0012      GO TO 4
0013      MAX=I+1
0014      RETURN
0015      GO TO (6,3),INC
0016      XA(I)=0
0017      GO TO 2
0018      END

```

```

// EXEC LINKED
// ASSCM SYS008,X'132
// DLBL IJSYS08,'MARGO-ARQUIVO DE PADROES',75/300
// EXTENT SYS008,252525,,3920,40

```

```

// OPTICN LCG
// OPTICN LINK
// OPTICN LIST
// EXEC FFORTRAN
DES FORTRAN IV 36ON=FC=479 3=6
// FTC RCD,NAME=HARGO
DES FORTRAN IV 36ON=FD=479 3=6. HARGO DATE 01/12/73 TIME
0001 INTEGER Q,BETA,TAB(84#)
0002 DIMENSION XNDM(15),ICOMP(120),X(400),BKG(400),Y(100),W(100),E(12)
0003 DIMENSION NESP(10),XX(12,100),Ww(100,12),P(100),CD(144)
0004 DIMENSION LLL(12),MMV(12),F(12),FF(12),XUSG(400),WUSC(400)
0005 DIMENSION WXX(12,100),XAJ(400),BKGAJ(400),NUM(12)
0006 DIMENSION DES(100),WY(100),ALF(12),A(12),D(12,12),XDAM(2)
0007 COMMON NCPO
0008 DEFINE FILE 11(76,840,U,IRIBW)
C
C LITURA DCS DADCS
C
0009 1 L=J
0010 2 CALL ENTI(XNDM,XDAM,XMAS,POT,FATPO,T1,T2,T3,T4,EAMM,EBAM,CAAM,CBAM
0011 1,EABKG,EBBKG,CABKG,CBBKG,LEU,HH,EI,EF,ERRC,ICOMP,LCCA,CO,TO,T,CA
0012 2,CB,FA,EB,LCCR,CCPK,TCBK,CBK,CBRK,EBBK,X,BKG,LIST,LDES,I
0013 BCON,IGRAN,IMIN,EMIN,ICP,MAXV,MAX,IMAX)
C
C LISTAGLM DCS DADCS
C
0011 IF(LIST.EQ.0)GO TO 3
0012 CALL SAIDA(XNCM,XDAM,XMAS,POT,FATPO,T1,T2,T3,T4,EAMM,EBAM,CAAM,
0013 1,CBAM,EABKG,EBBKG,CABKG,CBBKG,ICCN,HH,EI,EF,IGRAN,ICOMP,LCCA,CC

```





```

00161 16 KK=7
00162 IF(I*IN+3=NR)16,18,17
00163 17 KK=I*IN-NR
00164 18 IN=3+KK
00165 NNN=NA-2=KK
00166 19 II=IN
00167 IJ=NNNN
00168 LEU=LEU-1
00169 DO 21 I=IN,NNNN
00170 DLS(I)=K(I)
00171 DO 20 K=1,NCP
00172 M=NUM(K)
00173 DES(I)=DES(I)+ALF(K)*ALF(K)*WW(I,M)*HH
00174 IF(DES(I).LT.0)DES(J)=K(I)
00175 IF(DES(I).GT.0)GO TO 21
00176 IF((I-1)-NNNN-S*IN).LE.0)II=I+1
00177 IF((I+1)-NNNN-1*I+IN).LE.0)IJ=I-1
00178 WRITE(3,106)IN,I,NNNN
00179 21 CONTINUE
00180 NN=NN-II+IN+IJ=NNNN
00181 IN=II
00182 NNGN=IJ
00183 DO 24 I=IN,NNNN
00184 P(I)=1./DES(I)
00185 WY(I)=P(I)*Y(I)
00186 DO 24 K=1,NCP2
00187 M=NUM(K)
00188 WXX(K,I)=P(I)*XX(M,I)
00189
00189 C
00190 C
00191 C
00192 C
00193 C
00194 C
00195 C
00196 C
00197 C
00198 C
00199 C
00200 C
00201 C
00202 C
00203 C
00204 C
00205 C
00206 C
00207 C
00208 C
00209 C
00210 C
00211 C
00212 C
00213 C
00214 C
00215 C
00216 C
00217 C
00218 C
00219 C
00220 C
00221 C
00222 C
00223 C
00224 C
00225 C
00226 C
00227 C
00228 C
00229 C
00230 C
00231 C
00232 C
00233 C
00234 C
00235 C
00236 C
00237 C
00238 C
00239 C
00240 C
00241 C
00242 C
00243 C
00244 C
00245 C
00246 C
00247 C
00248 C
00249 C
00250 C
00251 C
00252 C
00253 C
00254 C
00255 C
00256 C
00257 C
00258 C
00259 C
00260 C
00261 C
00262 C
00263 C
00264 C
00265 C
00266 C
00267 C
00268 C
00269 C
00270 C
00271 C
00272 C
00273 C
00274 C
00275 C
00276 C
00277 C
00278 C
00279 C
00280 C
00281 C
00282 C
00283 C
00284 C
00285 C
00286 C
00287 C
00288 C
00289 C
00290 C
00291 C
00292 C
00293 C
00294 C
00295 C
00296 C
00297 C
00298 C
00299 C
00300 C
00301 C
00302 C
00303 C
00304 C
00305 C
00306 C
00307 C
00308 C
00309 C
00310 C
00311 C
00312 C
00313 C
00314 C
00315 C
00316 C
00317 C
00318 C
00319 C
00320 C
00321 C
00322 C
00323 C
00324 C
00325 C
00326 C
00327 C
00328 C
00329 C
00330 C
00331 C
00332 C
00333 C
00334 C
00335 C
00336 C
00337 C
00338 C
00339 C
00340 C
00341 C
00342 C
00343 C
00344 C
00345 C
00346 C
00347 C
00348 C
00349 C
00350 C
00351 C
00352 C
00353 C
00354 C
00355 C
00356 C
00357 C
00358 C
00359 C
00360 C
00361 C
00362 C
00363 C
00364 C
00365 C
00366 C
00367 C
00368 C
00369 C
00370 C
00371 C
00372 C
00373 C
00374 C
00375 C
00376 C
00377 C
00378 C
00379 C
00380 C
00381 C
00382 C
00383 C
00384 C
00385 C
00386 C
00387 C
00388 C
00389 C
00390 C
00391 C
00392 C
00393 C
00394 C
00395 C
00396 C
00397 C
00398 C
00399 C
00400 C
00401 C
00402 C
00403 C
00404 C
00405 C
00406 C
00407 C
00408 C
00409 C
00410 C
00411 C
00412 C
00413 C
00414 C
00415 C
00416 C
00417 C
00418 C
00419 C
00420 C
00421 C
00422 C
00423 C
00424 C
00425 C
00426 C
00427 C
00428 C
00429 C
00430 C
00431 C
00432 C
00433 C
00434 C
00435 C
00436 C
00437 C
00438 C
00439 C
00440 C
00441 C
00442 C
00443 C
00444 C
00445 C
00446 C
00447 C
00448 C
00449 C
00450 C
00451 C
00452 C
00453 C
00454 C
00455 C
00456 C
00457 C
00458 C
00459 C
00460 C
00461 C
00462 C
00463 C
00464 C
00465 C
00466 C
00467 C
00468 C
00469 C
00470 C
00471 C
00472 C
00473 C
00474 C
00475 C
00476 C
00477 C
00478 C
00479 C
00480 C
00481 C
00482 C
00483 C
00484 C
00485 C
00486 C
00487 C
00488 C
00489 C
00490 C
00491 C
00492 C
00493 C
00494 C
00495 C
00496 C
00497 C
00498 C
00499 C
00500 C
00501 C
00502 C
00503 C
00504 C
00505 C
00506 C
00507 C
00508 C
00509 C
00510 C
00511 C
00512 C
00513 C
00514 C
00515 C
00516 C
00517 C
00518 C
00519 C
00520 C
00521 C
00522 C
00523 C
00524 C
00525 C
00526 C
00527 C
00528 C
00529 C
00530 C
00531 C
00532 C
00533 C
00534 C
00535 C
00536 C
00537 C
00538 C
00539 C
00540 C
00541 C
00542 C
00543 C
00544 C
00545 C
00546 C
00547 C
00548 C
00549 C
00550 C
00551 C
00552 C
00553 C
00554 C
00555 C
00556 C
00557 C
00558 C
00559 C
00560 C
00561 C
00562 C
00563 C
00564 C
00565 C
00566 C
00567 C
00568 C
00569 C
00570 C
00571 C
00572 C
00573 C
00574 C
00575 C
00576 C
00577 C
00578 C
00579 C
00580 C
00581 C
00582 C
00583 C
00584 C
00585 C
00586 C
00587 C
00588 C
00589 C
00590 C
00591 C
00592 C
00593 C
00594 C
00595 C
00596 C
00597 C
00598 C
00599 C
00600 C
00601 C
00602 C
00603 C
00604 C
00605 C
00606 C
00607 C
00608 C
00609 C
00610 C
00611 C
00612 C
00613 C
00614 C
00615 C
00616 C
00617 C
00618 C
00619 C
00620 C
00621 C
00622 C
00623 C
00624 C
00625 C
00626 C
00627 C
00628 C
00629 C
00630 C
00631 C
00632 C
00633 C
00634 C
00635 C
00636 C
00637 C
00638 C
00639 C
00640 C
00641 C
00642 C
00643 C
00644 C
00645 C
00646 C
00647 C
00648 C
00649 C
00650 C
00651 C
00652 C
00653 C
00654 C
00655 C
00656 C
00657 C
00658 C
00659 C
00660 C
00661 C
00662 C
00663 C
00664 C
00665 C
00666 C
00667 C
00668 C
00669 C
00670 C
00671 C
00672 C
00673 C
00674 C
00675 C
00676 C
00677 C
00678 C
00679 C
00680 C
00681 C
00682 C
00683 C
00684 C
00685 C
00686 C
00687 C
00688 C
00689 C
00690 C
00691 C
00692 C
00693 C
00694 C
00695 C
00696 C
00697 C
00698 C
00699 C
00700 C
00701 C
00702 C
00703 C
00704 C
00705 C
00706 C
00707 C
00708 C
00709 C
00710 C
00711 C
00712 C
00713 C
00714 C
00715 C
00716 C
00717 C
00718 C
00719 C
00720 C
00721 C
00722 C
00723 C
00724 C
00725 C
00726 C
00727 C
00728 C
00729 C
00730 C
00731 C
00732 C
00733 C
00734 C
00735 C
00736 C
00737 C
00738 C
00739 C
00740 C
00741 C
00742 C
00743 C
00744 C
00745 C
00746 C
00747 C
00748 C
00749 C
00750 C
00751 C
00752 C
00753 C
00754 C
00755 C
00756 C
00757 C
00758 C
00759 C
00760 C
00761 C
00762 C
00763 C
00764 C
00765 C
00766 C
00767 C
00768 C
00769 C
00770 C
00771 C
00772 C
00773 C
00774 C
00775 C
00776 C
00777 C
00778 C
00779 C
00780 C
00781 C
00782 C
00783 C
00784 C
00785 C
00786 C
00787 C
00788 C
00789 C
00790 C
00791 C
00792 C
00793 C
00794 C
00795 C
00796 C
00797 C
00798 C
00799 C
00800 C
00801 C
00802 C
00803 C
00804 C
00805 C
00806 C
00807 C
00808 C
00809 C
00810 C
00811 C
00812 C
00813 C
00814 C
00815 C
00816 C
00817 C
00818 C
00819 C
00820 C
00821 C
00822 C
00823 C
00824 C
00825 C
00826 C
00827 C
00828 C
00829 C
00830 C
00831 C
00832 C
00833 C
00834 C
00835 C
00836 C
00837 C
00838 C
00839 C
00840 C
00841 C
00842 C
00843 C
00844 C
00845 C
00846 C
00847 C
00848 C
00849 C
00850 C
00851 C
00852 C
00853 C
00854 C
00855 C
00856 C
00857 C
00858 C
00859 C
00860 C
00861 C
00862 C
00863 C
00864 C
00865 C
00866 C
00867 C
00868 C
00869 C
00870 C
00871 C
00872 C
00873 C
00874 C
00875 C
00876 C
00877 C
00878 C
00879 C
00880 C
00881 C
00882 C
00883 C
00884 C
00885 C
00886 C
00887 C
00888 C
00889 C
00890 C
00891 C
00892 C
00893 C
00894 C
00895 C
00896 C
00897 C
00898 C
00899 C
00900 C
00901 C
00902 C
00903 C
00904 C
00905 C
00906 C
00907 C
00908 C
00909 C
00910 C
00911 C
00912 C
00913 C
00914 C
00915 C
00916 C
00917 C
00918 C
00919 C
00920 C
00921 C
00922 C
00923 C
00924 C
00925 C
00926 C
00927 C
00928 C
00929 C
00930 C
00931 C
00932 C
00933 C
00934 C
00935 C
00936 C
00937 C
00938 C
00939 C
00940 C
00941 C
00942 C
00943 C
00944 C
00945 C
00946 C
00947 C
00948 C
00949 C
00950 C
00951 C
00952 C
00953 C
00954 C
00955 C
00956 C
00957 C
00958 C
00959 C
00960 C
00961 C
00962 C
00963 C
00964 C
00965 C
00966 C
00967 C
00968 C
00969 C
00970 C
00971 C
00972 C
00973 C
00974 C
00975 C
00976 C
00977 C
00978 C
00979 C
00980 C
00981 C
00982 C
00983 C
00984 C
00985 C
00986 C
00987 C
00988 C
00989 C
00990 C
00991 C
00992 C
00993 C
00994 C
00995 C
00996 C
00997 C
00998 C
00999 C

```



```

0119 IF (ABS(A(Q))-ALF(Q))>.01)*SORT(D(Q,Q)) 38, 38, 35
0119 LAMP=LAMP+1
0120 IF (LAMP=NCP2*ICUN=1) 22, 37, 37
0121 WRITE(3, J=2) NCP2, BETA, LAMB
0122 GO TO 1

```

C

```

38 Q=Q+1
40 IF (Q=NCP2) 34, 34, 40
40 Q=Q+1
41 IF (Q>GT) GO TO 43
41 IF (IGEAN.EQ.2) GO TO 62
41 IF (L) 47, 48, 47
42 C=NCP2
42 L=1
43 ALF(Q)=A(Q)
43 IF (Q(Q,Q).LT.0.) GO TO 44
43 IF (A(Q).GT.(-1.64)*SORT(D(Q,Q))).DR.0.GT.NCP) GO TO 46

```

C

CORRECAD DE A E C

```

44 IF (FF.GT.0.AND.0.LE.(NCP2-BETA)) L=0
44 IF (Q.LE.NCP) GO TO 67
50 DO 45 I=1, NCP2
45 A(I)=A(I)-(D(I,G)/D(Q,Q))*A(Q)
50 DO 46 K=1, NCP2
46 D(I,K)=D(I,K)-(D(I,Q)*D(G,K))/D(G,G)
46 D(K,I)=D(I,K)
46 A(Q)=0
46 GO TO 40

```

C

```

47 WRITE(3, J=3) LAMB, BETA, NN, NCP2, NCP2, IN, NNNN
47 GO TO 51

```

C

```

0119
0119
0120
0121
0122

```

```

0123
0124
0125
0126
0127
0128
0129
0130
0131
0132
0133

```

```

0134
0135
0136
0137
0138
0139
0140
0141
0142

```

```

0143
0144

```

```

0145      NCP2=NCP1+1
0146      CC TC 5
C
0147      DO 54 I=1N, NUNN
0148      XDEL=Y(I)
0149      DO 52 K=1, NCP
0150      F=KUM(K)
0151      XDEL=XDEL-XX(M, I)*A(K)
0152      Z=XDEL*XDEL*P(I)
0153      S2=S2+Z
0154      CES(I)=XDEL*SQRTP(I)
0155      IF(LDES)GO TO 52, 52
0156      WRITE(2, 57)
0157      GO TO 1
C
0158      IF(KF.EQ.0)IGRAN=1
0159      DO 63 K=NCP1, NCP2
0160      DO 63 J=1, NCP
0161      F(K)=F(K)-A(J)*D(K, J)
0162      DET = D(NCP1, NCP1)*D(NCP2, NCP2)-D(NCP1, NCP2)*D(NCP1, NCP2)
0163      IF(DET.EQ.0)GO TO 65
0164      D11 = D(NCP2, NCP2) / DET
0165      D12 = -D(NCP1, NCP2) / DET
0166      D22 = D(NCP1, NCP1) / DET
0167      A(NCP1) = D11 * E(NCP1) + D12 * E(NCP2)
0168      A(NCP2) = D12 * E(NCP1) + D22 * E(NCP2)
0169      IF(A1V.LT.ABS(A(NCP1)).AND.A2V.LT.ABS(A(NCP2))) GO TO 69
0170      FT=1.
0171      IF(A(NCP1).A(NCP2).GT.0).AND.A(NCP1).GE.0.1)A(NCP2)=0
0172      CA=A(NCP1)*FT
0173      A2=A2+A(NCP2)
0174      A1V=ABS(A(NCP1))
0175      A2V=ABS(A(NCP2))

```

```

0176 T=(1.+A2)*TOP
0177 CC=CC-CA=A(NCP2)*NR
0178 JF(ABS(A(NCP1)).LT.01.AND.ABS(A(NCP2)).LT.01/NN.OR.DET.EQ.0) GO
1 TC 65
0179 JF(KF.EQ.1)NCP2=NCP2-2
0180 KF=KF+1
0181 CALL AJUST(1,NNNN,NN,EMIN,IN,BKGAJ,CC,TOP,T,CA,CC,EA,EB,W)
0182 CALL AJUST(1,NNNN,NN,EMIN,IN,XAJ,CC,TOP,T,CA,CC,EA,EB,Y)
0183 GC TO (19,14),IGRAN
C
0184 65 IGRAN=1
0185 NCP2=NCP2-2
0186 GC TO 17
C
0187 67 BETA=BETA+1
0188 NCP1=NCP1-1
0189 GC TO 58
C
0190 69 A(NCP1)=A(NCP1)/2
0191 A(NCP2)=A(NCP2)/2
0192 GC TO 64
0193 CALL LIDES(DFS,NN)
0194 S2=(S2/(NNNN-JN+J)-NCP2+BETA)
0195 EI=(NI+IN)*TOP
0196 EF=(NR+ANNA)*TOP
0197 WRITE(2,95)S2,EI,EF
0198 E(12)=S2
0199 CALL FINAL(F,F,A,J,ICMP,BETA,D,FF,ERRC)
0200 GC TO 1
C
0201 94 WRITE(3,107)
0202 GC TO 1

```

C

```
11 FORMAT(1H ,5)X,' NN= ',I4)
57 FORMAT (1H), 'MATEM7 SINGULAR=PROCESSAMENTO INTERCOMPIDC',///)
93 FORMAT(1H , ' S2= ',E13.6,' EI= ',E13.6,' EF= ',E13.6)
102 FORMAT(1H ,//,' NCP0=',1X,I3,10X,' BETA=',1X,I3,10X,' LAMB=',I4,//,
15X,' CONVERGENCIA DIFICIL')
103 FORMAT(1H , ' LAMB=',I3,3X,' BETA=',I3,3X,' NN=',I3,3X,' NCP2=',I3,
13X,' NCP0=',I3,3X,' IN=',I3,3X,' NNNN=',I3,/)
106 FORMAT(5X,3I5)
107 FORMAT(1H ,//,' LIMITAR MAIS O INTERVALO DE ANALISE')
END
```

N IV 3A 10-FO-479 3-6 ENT1 DATE 01/12/73 TIME

```
SUBROUTINE ENT1(XNOM,XDAM,XMAS,POT,FATPO,T1,T2,T3,T4,EAAM,EBAM,CAAM,
CBAM,EABKG,EBBKG,CABKG,CBBKG,LEU,HH,EI,EF,ERRC,ICOMP,LCCA,CC,
2TO,T,CA,CB,EA,EB,LCCB,CCPK,TOBK,TK,CABK,CBBK,EABK,EBBK,X,BKG,LIST
3,LDES,ICCN,IGRAN,IMIN,EMIN,TOV,MAXV,MAX,IMAX)
DIMENSION XNOM(1),ICOMP(1),X(1),BKG(1),XDAM(1)
COMMON NCP0
N=1
READ(1,1,ERR=8,END=11)(XNOM(I),I=1,15),XDAM(1),XDAM(2)
N=2
READ(1,4,ERR=8,END=11)EI,EF,HH,LIST,LDES,NCP0,ICCN,IGRAN,LIST2,MAX
LIST2=1
N=3
READ(1,2,ERR=8,END=11)XMAS,POT,FATPO,T1,T2,T3,EA,EB,CA,CB
N=4
READ(1,7,ERR=8,END=11)LCCA,EAAM,EBAM,CAAM,CBAM,T,TC,CC
N=5
READ(1,2,ERR=8,END=11)T4,EABK,EBBK,CABK,CBBK,ERRC
```

```

0015 N=6
0016 RFAD(1,7,ERR=8,END=11)LCB,EABKG,EBBKG,CABKG,CBBKG,TBK,TCBK,CORK
0017 N=7
0018 KK=NCPO=10
0019 RFAD(1,6,ERR=8,END=11)(ICMP(L),L=1,KK)
0020 N=8
0021 RFAD(1,2,ERR=8,END=11)(X(I),I=1,MAX)
0022 N=9
0023 RFAD(1,2,ERR=8,END=11)(BKG(I),I=1,MAX)
0024 I MAX=MAX
0025 EBP=TRK*(CBBK-CORP)
0026 EAP=TRK*(CABK-CORP)
0027 IF(EBK.LT.EBP)EBBK=EBP
0028 IF(EABK.GT.EAP)EABK=EAP
0029 IF(EF.GT.EABK)EF=EABK
0030 IF(EI.LT.EB)EI=EB
0031 IF(EF.GT.EA)EF=EA
0032 TOP=(EF-EI)/1.1
0033 IF(TC.GT.TOP)TOP=TC
0034 IF(EB=EBBK)232,233,233
0035 232 LMIN=EBRK
0036 GO TO 234

C
0037 FMIN=EB
0038 LMIN=CB
0039 IF(IMIN.LT.1)IMIN=1
0040 MAXV=CA
0041 MAX=JMAX
0042 IF(LU.EQ.NCPO.AND.LIST2.EQ.0)WRITE(3,12)(X(I),I=1,MAX),(PKG(I),I=
1,MAX)
0043 RETURN
0044 8 WPITF(3,12)N
0045 13 FORMAT(1H1,'ERRO NA LITURA=POSICAO',I2)

```

```

0046
0047
0048
0049
0050
0051
0052
0053
11 CALL EXIT
1 FORMAT(15A4,2X,2A4)
2 FORMAT(1F8.0)
4 FORMAT(3F10.5,7I5)
6 FORMAT(8VA1,/,2VA1)
7 FORVAT(11,7F10.0)
12 FORMAT(4*(1-F10.0,/,/))
END

```

DCS PORTPAN IV 360N-FC-479 3-6 SAIDA DATE 01/12/73 TIME

```

SUBROUTINE SAIDA(XNOM,XDAM,XMAS,PCT,FATPO,T1,T2,T3,T4,EAM,ERAM,CAA
1M,CBAM,EABKG,EBBKG,CABKG,CBBKG,ICCN,HH,EI,EF,IGRAN,ICOMP,LCCA,CO,
2TC,T,CA,CB,EA,EB,LCCR,CCEK,TQBK,TBK,CABK,CBBK,EABK,EBBK,X,BKG,
2TUP,EMIN,IMIN,M6XV,MAX)

```

```

DIMENSION XNOM(1),ICOMP(1),X(1),BKG(1),XDAM(1)
COMMON NCPO
WRITE(3,2)(XNOM(I),I=1,15),XDAM(1),XDAM(2)
WRITE(3,3)
WRITE(3,4)XMAS,PCT,FATPC,T1,T2,T3,T4,IGRAN
WRITE(3,5)EAM,CBAM,EABKG,EBBKG,CABKG,CBBKG
WRITE(3,6)HH,ICCN,T,TBK,EA,EB,CA,CB,EABK,EBBK,CABK,CBBK
WRITE(3,7)EI,EF,NCPC,TEP
WRITE(3,8)
K=1
KK=1
DO 1 J=1,NCPO
WRITE(3,9)(ICOMP(L),L=K,KK)
K=K+1
1 KK=KK+1
WRITE(3,3)
RETURN

```

C

```

0019 2 FORMAT(1H1,15A4,' NUM. DA AMOSTRA=',2A4)
0020 3 FORMAT(1H ,////)
0021 4 FORMAT(2H , ' MAS=',F 9.0,4,5X,'POT =',F10.0,4,4X,'FATPC=',F10.0,4,5X
    1, ' T1=',F10.0,4,/, ' T2=',F9.0,4,4X, ' T3 =',F10.0,4,7X,'T4=',F10.0,4,
    2 2X,'IGRAN=',,15)
0022 5 FORMAT(1H ,//,' EAAAM=',F9.0,4,5X,'EBAM=',F10.0,4,5X,'CAAM=',F10.0,4,5X,

```

```

DOS FORTRAN IV 360M-F0-479 3-6          SAJDA          DATE 01/12/73          TIME
    1 CBAM=',F 9.0,4,/, ' EABKG=',F 9.0,4,4X,'EBBKG=',F10.0,4,4X,'CABKG=',F10.0,
    24,4X,'CBBKG=',F 9.0,4)
0023 6 FORMAT(1H , ' HH=',F 9.0,4,3X, ' ICCN=',3X,12,13X,'T= ',F9.0,4,6X,'TR
    1K=',F9.0,4,/,4X,'EA=',F9.0,4,7X,'EB= ',F9.0,4,7X,'CA= ',F9.0,4,7X,'CB=',F9
    2.0,4,/,2X,'EANK=',F9.0,4,5X,'EBBK= ',F9.0,4,5X,'CABK= ',F9.0,4,5X,'CBBK= ',
    3F9.0,4)
0024 7 FORMAT(1H , ' EI=',F9.0,4,6X, ' EF=',F10.0,4,3X, ' NUM DE CCMP =',I
    13,6X,'TOP=',F9.0,4)
0025 8 FORMAT(1H ,//,' COMPONENTES')
0026 9 FORMAT(1H ,/,1X,10A1)
0027      END
DOS FORTRAN IV 360M-F0-479 3-6          AJUST          DATE 01/12/73          TIME

```

```

0001 SUBROUTINE AJUST(ITCC,MAX,MAXV,EMIN,IMIN,X,CC,TO,T,CA,CP,EA,EB,XA)
    (V. DR. 276)
DOS FORTRAN IV 360M-F0-479 3-6          CALC          DATE 01/12/73          TIME
    0001 SUBROUTINE CALC(TC,EI,FF,NN,Y,X,BKG,T3,T4,W,LK1,NR,IMIN,MAX)
    0002 DIMENSION X(1),BKG(1),W(1),Y(1)
    0003 RF=EI/TC
    0004 NR=RP

```

```

0005 F=EF/TO
0006 NF=F
0007 IF(MAX=NF)2,3,3
0008 NF=MAX
0009 IF=NF*TC
0010 IF(I*MIN=NF)5,5,4
0011 FI=FLCAT(IMIN)*TD
0012 NN=NF-NR-1
0013 IF(NN=9)6,6,7
0014 LKI=1
0015 WRITE(3,1)
0016 FORMAT(3H,////,6FX,'ALMERO DE CANAIS INFERICR A 10',///)
0017 RETURN
0018 DO 8 I=1,NN
0019 K=NR+I
0020 Y(I)=X(K)/T2=BKG(K)/T4
0021 IF(Y(I)>.01)6C TO 9
0022 W(I)=X(K)/(T3*T3)+BKG(K)/(T4*T4)
0023 NN=I-1
0024 LKI=2
0025 MAX=NF+NN+1
0026 DO 1 I=1,NN
0027 X(I)=Y(I)
0028 W(BKG(I))=W(I)
0029 RETURN
0030 END

```

DCS FORTRAN IV 3604-FJ-479 3-6 ALISA DATE 01/12/73 TIME

0001 SUBROUTINE ALISA(X,IMIN,MAX,INC)  
(V. PG. 278)

DDS FORTRAN IV 360N-FC-479 3-6 INIC DATE 01/12/73 TIME

```

0001 SUBROUTINE INIC(ALF,A,LAMB,L,RETA,S2)
0002 INTEGER BETA
0003 DIMENSION ALF(1),A(1)
0004 COMMON NCPO
0005 DO 1 J=1,NCPO
0006 A(J)=1.
0007 ALF(I)=A.
0008 1 CONTINUE
0009 ALF(NCPO+1)=A.
0010 IF(L.EQ.1)ALF(NCPO+2)=B.
0011 LAMB=A
0012 L=1
0013 RETA=B
0014 S2=A.
0015 RETURN
0016 END

```

DDS FORTRAN IV 360N-FC-479 3-6 NCOMP DATE 01/12/73 TIME

```

0001 FUNCTION NCOMP(JCARD,J,JLAST,KCARD,K)
0002 DIMENSION JCARD(80), KCARD(80)
0003 COMPARE JCARD(J) WITH KCARD(K) THROUGH JCARD(JLAST).
0004 NCOMP=1, + AS (JCARD=KCARD) IS =,D,+
0005 COLLATING SEQUENCE ASCENDING IS ABCDEFGHIJKLMNOPQRSTUVWXYZ01234567
0006 0(++++)-/,(-)+
0007 DO 2 JNR=J,JLAST
0008 KNW=K+JNR-J
0009 NCOMP=KCARD(KNOW)/8
0010 NCOMP=JCARD(JNOW)/8-NCOMP
0011 IF (NCOMP) 1,2,1
0012 CONTINUE
0013 2 RETURN
0014 1 END

```

```

0001 SUBROUTINE LEPA(TAB, ICCMP, NESP, KTC, NUM)
0002 INTEGER TAB(840)
0003 DIMENSION NFSP(16), NUM(1)
0004 DIMENSION ICCMP(120)
0005 COMMON ACPO
0006 KTC=2
0007 NCCNT=0
0008 IN=1
0009 READ (11,1)(TAB(I), I=1, 840)
0010 DO 5 I=1, NCP0
0011 J=1
0012 JJ=9
0013 DO 2 M=1, 126
0014 IF(NCCMP(TAB, J, JJ, ICCMP, IN))1, 3, J
0015 1 J=J+1
0016 2 JJ=JJ+1
0017 INN=IN+9
0018 WRITE(3,10)(ICUMF(L), L=IN, INN)
0019 NCCNT=NCCNT+1
0020 NFSP(J)=NFSP(J)+1
0021 GO TO 4
0022 3 NFSP(1)=TAB(JJ+2)
0023 LN=IN
0024 LNA=LN+8
0025 J=1
0026 JJ=9
0027 IN=IN+10
0028 CALL DEDEM(ICCMP, NESP)
0029 NCCP=NCCP+NCCNT
0030 IF(NCP0)6, 6, 7
0031 6 WRITE(3,12)

```

```

00132 KTC=1
00133 RETURN
00134 7 L1=1
00135 DO 9 K=1,NCPC
00136   NUM(K)=K
00137   DO 8 I=1,84,11
00138     M=I+8
00139     IF (NCCMP(TAB,I,M,JCCMP:L1))9,8,9
00140     8 TAB(M+1)=TAB(M+1)+I
00141     9 LY=L1+1
00142     WRITE (11,1)(TAB(I),I=1,84)
00143     RETURN
00144 10 FORMAT(20X,'NAO EXISTE O PADRAO DE ',2X,I/A1,' GRAVACC NO DISCO')
00145 12 FORMAT (1X,6P(' '),/,3X,'TERMINADO PORQUE NCPC = 0 NC LEPA')
00146 END

```

DGS FORTRAN IV 360N-FC-473 3-6      ORDUM      DATE 01/12/73      TIME

```

00101 SUBROUTINE ORDUM (ICOMP, NESP)
00102 DIMENSION ICOMP(I), NESP(I)
00103 COMMON NCPC
00104 IF (NCPC-1)200,200,100
00105 100 KT=1
00106     NCP=NCPP-1
00107     DO 1 I=1,NCP
00108       IF(NESP(I)-NESP(I+1))1,1,3
00109     3 ITEMP=NESP(I)
00110       NESP(I)=NESP(I+1)
00111       NESP(I+1)=ITEMP
00112     KT=2
00113     INIC=(I-1)*KT+1
00114     IFIV=INIC+9
00115     DO 2 K=INIC,IFIV

```

```

0016 ITEMP=ICOMP(K)
0017 ICOMP(K)=ICOMP(K+1)*D
0018 JCOMP(K+1)=ITEMP
0019 1 CONTINUE
0020 GO TO (200,100),KT
0021 RETURN
0022 END

```

DCS FORTRAN IV 36FN-EO-479 B-6 PFEPA DATE 01/12/73 TIME

```

0001 SUBROUTINE PREPA(Q,A,NESP,BETA,NUM)
0002 INTEGER Q,BETA
0003 DIMENSION A(1),NESP(1),NUM(1)
0004 COMMON NCP2
0005 Q=1
0006 IF(BETA.EQ.0)GO TO 8
0007 DO 2 I=1,NCP2
0008 IF(A(I))2,1,2
0009 1 NESP(I)=0
0010 2 CONTINUE
0011 DO 7 J=1,BETA
0012 NCP2=NCP2+J
0013 DO 6 I=1,NCP2
0014 IF(NESP(I))6,5,6
0015 5 NESP(I)=NESP(I+1)
0016 NUM(I)=NUM(I+1)
0017 NESP(I+1)=0
0018 6 CONTINUE
0019 7 CONTINUE
0020 8 NCP1=NCP2-BETA+1
0021 NCP2=NCP1+1
0022 NUM(NCP1)=NCP1
0023 NUM(NCP2)=NCP2
0024 RETURN
0025 END

```





```

0012 IF(D(J),J).LE.0)GO TO 9
0013 IF(A(J).EQ.0)GO TO 10
0014 SIG(J)=SQRT(S2*E(J,J))4FF(J)*1.414213562
0015 PERC(J)=(SIG(J)/A(J))*100
0016 PERC(J)=SQRT(PERC(J)**2+ERROR**2)
0017 IF(A(J)-10*SIG(J))2,2,1
0018 1 WRITE(3,100)(ICOMP(K),K=L,LL),A(J),SIG(J),PERC(J)
0019 GO TO 11
0020 2 IF(A(J)-2.0*SIG(J))5,5,6
0021 5 IF(A(J)-1.64*SIG(J))7,7,8
0022 6 WRITE(3,101)(ICOMP(K),K=L,LL),A(J),SIG(J),PERC(J)
0023 GO TO 11
0024 7 IF(A(J)+1.64*SIG(J))9,9,10
0025 9 WRITE(3,102)(ICOMP(K),K=L,LL),A(J),SIG(J),PERC(J)
0026 GO TO 11
0027 9 WRITE(3,104)(ICOMP(K),K=L,LL)
0028 GO TO 11
0029 10 WRITE(3,103)(ICOMP(K),K=L,LL)
0030 11 CONTINUE
0031 WRITE(3,105)
0032 RETURN
0033
0034 94 FORMAT(1H ,///)
0035 95 FORMAT(1H ,1 ( ,+ ,))
0036 96 FORMAT(2H #,4X,12HEADICISCTOP9,4X,3H#,4X,12HCCNTRACAD,4X,1H*,7X
1,6HDESVID,7X,1H#,3X,15HERK PERCENTUAL,2X,1H#,5X,12HCCMENTARIC,5X,
2H#,7,2H #,2X,1H#,7X,5H(OPM),5X,1H#,7X,6HPADPAC,7X,1H#,8X,5HTCTAL
3,7X,1H#,20X,1H#,7,2H #,20( ,+ ,),1H#,20( ,+ ,),1H#,20( ,+ ,)
4,1H#,20( ,+ ,),1H#)
0037 100 FORMAT(2H #,5X,10A1,5X,1H#,6X, F10.2,4X,1H#,6X, F10.4,4X,1H#,6X
1, F7.3,7X,1H#,4X,12HQUANTITATIVE,4X,1H#)
0038 101 FORMAT(2H #,5X,10A1,5X,1H#,6X, F10.2,4X,1H#,6X, F10.4,4X,1H#,5X
1, F7.3,4X,1H#,5X,12HQUALITATIVE,4X,1H#)
0039 102 FORMAT(2H #,5X,10A1,5X,1H#,6X, F10.4,4X,1H#,6X, F10.4,4X,1H#,6X

```

```

1, F7.2, 7X, 1H*, 2X, 16HAPENAS DETECTADO, 2X, 1H*)
1.3 FCPMAT(2H *, 5X, 10A1, 5X, 1F*, 10X, 1H*, 9X, 1H*, 10X, 1H*, 9X, 1H*, 10X,
13H*, 2X, 1H*, 4X, 12FNAC DETECTADO, 3X, 2H* )
1.4 FCPMAT(2H *, 20X, 23HA PRESENCIA DO PADRAC DE, 1X, 10A1, 24H INVALID
1.5 TODA A ANALISE, 20X, 1H*)
1.6 FCPMAT(1H , 20A(1*1) , /, 70X, 20H(PROGRAMA HARGO III), /, 1H1)
END

```

```

// EXEC LINKEDI
// ASSGN SYS008, X'132
// DLBL IJSYS08, 'HARGO-ARQUIVO DE PADROES', 75/300
// EXTENT SYS008, 252525, , 3920, 40

```

BIBLIOGRAFIA

- 1 - ALTSHULER, B. & PASTERNAK, B. Statistical measures of the lower limit of detection of a radioactivity counter. Health Physics, 9: 293-98. 1963.
- 2 - ANSCOMBE, F. J. Examination of residuals. In: SYMPOSIUM ON MATHEMATICAL STATISTICS AND PROBABILITY. 4. Proceedings ... Berkeley. Berkeley, University of California, 1961. V. 1, p. 1-36.
- 3 - ——— & TUKEY, J. W. The examination and analysis of residuals. Technometrics, 5: 141-60. 1963.
- 4 - ARCIPIANI, L.; FARINELLI, U.; GIBELLO, A. A computer on line in activation measurements, Bruxelles, EURATOM, 1969. p. 283-9 (EUR-4289).

- 5 - AUBOUIN, G. & GUAZZONI, P. Sensibilités  
experimentals et interferences pour l'analyse par  
activation au moyen de radioisotopes de periodes  
courtes. Saclay, Centre d'Etudes Nucléaires, 1968  
(CEA-N-944).
- 6 - BARAN, J. A.; REYNOLDS, R.S.; FAW, R.E.; KIMEL, W.  
R. Analysis of gamma-ray spectroscopy data. Nucl.  
Applic. & Techn. 9: 591-604. 1970.
- 7 - BEALE, E.M.L. On quadratic programming. Naval Res.  
Logistics Quart. 6: 227-43, Sept. 1959.
- 8 - BLACKBURN, J.A. Statistical noise and spectral  
analysis. Nucl. Instr. and Meth., 63 (1): 66-70.  
1968.
- 9 - BLANC, D. Detécteurs de particules. Paris, Masson.  
1959.
- 11 - BROWN, P.E. & DAVIS, I.J. Experience in radionuclide  
analysis by gamma-ray spectrometry and computer.  
Radiochem. Acta., 9 (1): 41-7, May 1968.
- 12 - BROWNLEE, K. A. Statistical Theory and Methodology  
in Science and Engineering. 2 ed. New York, J.  
Wiley, 1965.

- 13 - BURRUS, W. R. & BOGERT, D. A study of the errors associated with spectral analysis methods; In: SYMPOSIUM ON APPLICATION OF COMPUTERS TO NUCLEAR AND RADIOCHEMISTRY, Gatlinburg, Tennessee, 1962. Proceedings ... Washington, Office of Technical Services, Department of Commerce, 1963. p. 127-36 (NAS-NS.3107).
- 14 - CASTRO MADERO, C.; CORCUERA, R.; SCHILMAN, H. Dead time corrections in detection experiments on nuclear statistics, Nucl. Instr. & Meth, 66 (2): 270-6. 1968.
- 15 - CHESTER, R.O.; PEELE, R.W.; MAIENSCHIN, F.C. Non linear least square fitting applied to gamma-ray scintillation detector response functions; In: SYMPOSIUM ON APPLICATION OF COMPUTERS TO NUCLEAR AND RADIOCHEMISTRY, Gatlinburg, Tennessee, 1962. Proceedings ... Washington, Office of Technical Services, Department of Commerce, 1963. p. 201-12 (NAS-NS-3107).
- 16 - CHEZEM, C.G. & MOORE, R.H. Gaussian iterative least squares techniques for modern computers. 45. ed. Washington, D.C., Division of Technical Information. 1965 (LA-3362 MS, UC-34, TID 4500).
- 17 - CIAMPI, M.; DADDI, L., D'ANGELO, V. Fitting of gaussian to peaks by a maximum probability method. Nucl. Instr. & Meth, 66 (1): 102-4. 1968.

- 18 - CLARK, P.E. Continuous smoothing of spectra in a multichannel analyser used for Mossbauer studies, Nucl. Instr. & Meth. 67: 164-68. 1969.
- 19 - COOPER, J.A.; RANCITELLI, L.A.; PERKINS, R. W.; HALLER, W.A.; JACKSON, A.L. An anticoincidence shielded Ge (Li) gamma-ray spectrometer and its application to neutron activation analysis, In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MODERN TRENDS IN ACTIVATION ANALYSIS, Gaithersburg, 1968. Proceedings ... Washington, Department of Commerce, 1969. V. 2, p. 215-9 (National Bureau of Standards Special Publication 312).
- 20 - COVELL, D.F. Quality control for the gamma ray scintillation spectrometer. In: SYMPOSIUM ON APPLICATIONS OF COMPUTERS TO NUCLEAR AND RADIOCHEMISTRY, Gatlinburg, Tennessee, 1962. Proceedings ... Washington, Department of Commerce, 1963. 73. 1963. (NAS-NS-3107).
- 21 - ——— & EULER, B.A. Gain shift vs. counting rate in certain photomultiplier tubes. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MODERN TRENDS IN ACTIVATION ANALYSIS. Texas. Proceedings ... College Station, Texas, A. & M. College, 1962. p. 12.
- 22 - CRAMÉR H. Mathematical methods of statistics. Princeton, University Press, 1958.

- 23 - CROUCH, D.F. & HEATH, R.L. Routine testing and calibration procedures for multichannel pulse analyser and gamma-ray spectrometers. Idaho, Idaho Operations Office, 1964 (IDO-16923).
- 24 - CROUTHAMEL, C. E. Applied gamma-ray spectrometry. New York, Pergamon. 1961.
- 25 - CURRIE, L.A. Limits for qualitative detection and quantitative determination. Anal. Chem. 40 (3): 586-93, 1968.
- 26 - ———. The discovery of errors in the detection of trace components in gamma spectral analysis. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MODERN TRENDS IN ACTIVATION ANALYSIS, Gaithersburg, 1968. Proceedings ... Washington, Department of Commerce, 1969. V. 2, p. 215-9 (National Bureau of Standards Special Publication 312).
- 27 - DEMERS, P. Ionographie: les emulsions nucléaires. Montreal, Montreal University Press, Interscience, 1958.
- 28 - DETOURNE, G. Stabilisateur de spectres, Saclay, Centre d'Etudes Nucléaires, 1967 (CEA-R 3178)

- 30 - DUDLEY, R.A. & BEN HAIM, A. The contribution of spectrometer stabilization to the unscrambling of mixed gamma-ray scintillation spectra. In: SYMPOSIUM ON RADIOCHEMICAL METHODS OF ANALYSIS. Proceedings ... Vienna, IAEA, 1965. V. 2, p. 68-80.
- 31 - ——— . & SCARPETTI, R. The stabilization of a gamma scintillation spectrometer against zero and gain drifts, electronique nucléaire. Paris, European Nuclear Energy Agency, 1964. P. 291
- 32 - ECKHOFF, N.D. A study of the variance-covariance matrix for gamma ray spectra. Nucl. Instr. & Meth., 68 (1): 93-103, 1969.
- 33 - ———. CORGAM - A correlation algorithm for gamma-ray spectra, Nucl. Instr. Meth., 74 (1): 77-85, 1969.
- 35 - ———; TILLMAN, F.A.; SIMONS, G.G.; KIMEL, W.R. MAD estimators for gamma-ray spectra. Trans. Am.Nucl. Soc., 11 (2): 471. 1968.
- 36 - EDGINGTON, D.N. & LUCAS Jr., H.F. A system for the neutron activation analysis of trace elements in samples of biological and environmental interest. ANL Review: 98-105, 1969.

- 37 - EMERY, J.F.; DYER, F.F.; ALEXANDER, T.; SCHONFELD, E. The evaluation of computer programs for gamma-ray spectrometry in activation analysis Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., 1964. 17 p. (CONTRACT W-7405 - eng. 26).
- 38 - EULER, B.A.; COVELL, D.F.; YAMAMOTO, S. A compton suppressed coincidence gamma-ray scintillation spectrometer with large NaI (Tl) crystals. Nucl. Instr. & Meth., 72 (2): 143-54. 1969.
- 39 - EVANS, R.D. The atomic nucleus. New York, McGraw Hill, 1965.
- 40 - FAIRSTEIN, E. Electrometers and amplifiers. In: SNELL, A.H. ed. Nuclear instruments and their uses, New York, J. Wiley, 1962. V.1.
- 41 - FERGUSON, A.J. A least-squares computer program for the analysis of gamma-ray scintillation spectra. In: SYMPOSIUM ON APPLICATION OF COMPUTERS TO NUCLEAR AND RADIOCHEMISTRY, Gatlinburg, Tennessee, 1962. Proceedings ... Washington, Department of Commerce, 1963. p.157-64 (NAS-NS-3107).
- 42 - ———. A program for the analysis of gamma-ray scintillation spectra using the method of least squares. Chalk River, Ontario, Atomic Energy of Canada Limited, 1961. (AECL-1398).

- 43 - FITE, L. E.; STEELE, E.; WAINERDI, R. E.;  
Investigations in automated activation analysis.  
College Station, Texas, A. & M. College, 1962.  
(TEES-2671-2).
- 44 - FRIEDLANDER, G.; KENNEDY, J.W.; MILLER, J. M.  
Nuclear and radiochemistry. 2. ed. New York,  
J. Wiley, c 1964.
- 45 - GARDNER, D. G. Analysis of multicomponent Decay  
curves by use of fourier transforms. In:  
SYMPOSIUM ON APPLICATION OF COMPUTERS TO NUCLEAR  
AND RADIOCHEMISTRY, Gatlinburg, Tennessee, 1962.  
Proceedings ... Washington, Department of  
Commerce, 1963. p. 33-40 (NAS-NS 3107).
- 46 - GARDNER, C.D. EXPALS - Fortran code for  
exponential approximation by least squares.  
Berkeley, 1965 (UCRL-14541).
- 47 - GOMES, H. & PIMENTEL, E.A. Programa FAD para aná-  
lise de Fourier do decaimento radioativo. Belo  
Horizonte, Instituto de Pesquisas Radioativas,  
1969.
- 48 - GRANT, I.S. The optimisation of half-life counting  
experiments. Nucl. Instr. & Meth. 36: 289 - 92.  
1965.

- 49 - GUINN, V.P. & LASCH, J.E. Gamma ray spectrometry requirements for spectrum stripper and computer calculations in activation analysis studies. In: SYMPOSIUM ON APPLICATION OF COMPUTERS TO NUCLEAR AND RADIOCHEMISTRY, Gatlinburg, Tennessee, 1962. Proceedings ... Washington, Department of Commerce, 1963. p. 243-54 (NAS-NS-3107).
- 50 - GUZZI, G.; PAULY, J.; GIRARDI, F.; DORPEMA, B.; Computer program for activation analysis with germanium lithium drifted detector. Bruxelles, EURATOM, 1967. 40 p. (EUR 3469e).
- 51 - HALD, A. Theory with engineering applications. New York, J. Wiley, 1952.
- 52 - HEATH, R.L. Data Analysis Techniques for Gamma-Scintillation spectrometry. Idaho, Idaho Operations Office Press, 1962. (IDO-16784).
- 53 - ———. Scintillation spectrometry - The experimental problem. In: SYMPOSIUM ON APPLICATION OF COMPUTERS TO NUCLEAR AND RADIOCHEMISTRY, Gatlinburg, Tennessee, 1962. Proceedings ... Washington, Department of Commerce, 1963. p.93-107. (NAS-NS-3107).

- 54 - —; HELMER, R.G.; SCHMITTROTH, L.A.; CAZIER G. A.  
A method for generating single gamma-ray shapes  
for the analysis of spectra. Nucl. Instr. Meth.;  
47: 281. 1967.
- 55 - —; —; —; —. The calculation of gamma-  
ray shapes for sodium iodide scintillation  
spectrometers. Idaho, Idaho Operations Office,  
1965 (IDO-17017).
- 56 - HEHL, W.S.; FRANZEN, H.R.; TOLEDO, P.S. On the  
Peierls' method of mean-life determination. São  
Paulo, Instituto de Energia Atomica, 1962. Publi-  
cação IEA, 52).
- 57 - HELMER, R.G.; METCALF, D.D.; HEATH, R.L.; CAZIER, G.  
A. A linear least squares fitting program for  
the analysis of gamma-ray spectra including a  
gain shift routine. Idaho, Idaho Operations  
Office, 1964 (IDO-17015).
- 58 - HOEL; P.G. Introduction to mathematical statistics.  
2 ed. New York, J. Wiley, 1954.
- 59 - HOFSTADTER, R.; Alkali Scintillation Counters.  
Phys. Rev., 74: 100-101. 1948.
- 60 - HORTA, J.A.L. & GOMES, H. Programa para análise da  
desintegração radioativa. Belo Horizonte, Institu-  
to de Pesquisas Radioativas, 1968 (NOTA SAI-6).

- 61 - ——— & ———. Programa para determinação de parâmetros de funções conhecidos a partir de dados experimentais. Belo Horizonte, Instituto de Pesquisas Radioativas, 1968 (NOTA SAI-5)
- 62 - INOUE, T.; HARPER, T.; RASMUSSEN, N.C. Application of Fourier transforms to the analysis of spectral data. Nucl. Instr. & Meth., 67: 125-32. 1969.
- 63 - JÁNOSSY, L. Theory and practice of the evaluation of measurements. Oxford, Clarendon Press, 1965.
- 64 - JENKINS, W.; McMILLAN, J.W. Spectra to the mid - time of counting of a sample spectrum. Talanta, 15 1165-75. Nov. 1968.
- 66 - JURIS, P.C. & ISENHOUR, T.L. Binomial Distribution Statistics Applied to Minimizing Activation - Analysis Counting Errors. Anal. Chem. 39 (12) : 1388-94. 1967.
- 67 - KAPLAN, I. Nuclear physics. Reading, Mass, Addison Wesley, 1962.
- 68 - KEGEL, G.H. Comunicação privada. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, GB. 1964.

- 69 - KENDALL, M.G. & STUART, A. The advanced theory of statistics. 2 ed. Condon, C. Griffin, 1963-8. V. 1-3.
- 70 - KIRBY, H.W. & BRAUN, J.S. Determination of coincidence corrections in a proportional counter III-least squares analysis by the variational and General Methods. Miamisburg. Mound Laboratory. 1966. MLM-1263. TID-4500 47th Ed. UC-34 Physics.
- 71 - KOCH, R.C. Activation analysis handbook, New York, Academic Press, 1960.
- 72 - KOWALSKI, B.R. & ISENHOUR, T.L. An analytical function for describing gamma-ray pulse - height distributions in NaI (TL) Scintillators. Anal. Chem. 40 (8): 1186-23. 1968.
- 73 - LAM, C.F. Detector Research. Investigation in automated activation analysis. College Station, Texas, A & M. College, 1965. Cap. 4 (TEES-2671-4)
- 74 - LINDLEY, V.D. Regression lines and linear functional relationship. Journal of the Royal Statistical Society. Series B, 9: 218-44. 1947.
- 75 - LIUZZI, A. & PASTERNAK, B.S. Analysis of multi - channel gamma ray spectrometer data with adjustment for gain and baseline discrepancies. Nucl. Instr. and Meth., 57: 229. 1967.

- 76 - LOURENÇO FILHO, R. & PAIVA, A.F. de. Estatística.  
Belo Horizonte, Edições Engenharia, 1970. 2 v.
- 77 - LUCAS, H.F. Jr. & EDGINGTON, D.N. Computer analysis  
of gamma-ray spectra: validity of the results.  
In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MODERN TRENDS IN  
ACTIVATION ANALYSIS, Gaithersburg, 1968.  
Proceedings ... Washington, Department of  
Commerce, 1969. v. 2, p. 1207-14. 1969. (National  
Bureau of Standards Special Publication 312).
- 78 - LUKENS, H.R. Rapid manual resolution of multi -  
component gamma-ray photopeaks. In: INTERNATIONAL  
CONFERENCE ON MODERN TRENDS IN ACTIVATION ANALYSIS  
Gaithersburg, 1968. Proceedings ... Washington,  
Department of Commerce, 1969. v. 2, p. 1250 - 55.  
1969. (National Bureau of Standards Special  
Publication 312).
- 79 - LYON, Jr., W.S. Guide to activation analysis.  
Princeton, Van Nostrand, 1964.
- 80 - MANDEL, J. The statistical analysis of experimental  
data. New York, Interscience, c 1964.
- 81 - MATOBA, M. and KUMABE. I. An automatic gain  
control system. Nucl. Instr. and Meth., 74 (1):  
70-76. 1969.
- 82 - MOORE, R.H. A note on multiple minima in least  
squares. Los Alamos, Los Alamos Scientific  
Laboratory, 1962 (LADC-5484).

- 83 - ———. On the meaning and use of "Chi-square" in curve fitting. In: SYMPOSIUM ON APPLICATION OF COMPUTERS TO NUCLEAR AND RADIOCHEMISTRY, Gatlinburg, Tennessee, 1962. Proceedings ... Washington, Office of Technical Services, Department of Commerce, 1963. p. 305-11. (NAS-NS-3107).
- 84 - ——— & ZEIGLER, R.K. The solution of the general least squares problem with special referente to high-speed computers. New Mexico, Los Alamos Scientific Lab., 1959. (Rpt. LA-2367).
- 85 - MOUGEL, J.F. Lissage de spetres en physique nucleaire. Saclay, Centre d'Etudes Nucleaires, 1968. (CEA-R-3662)
- 86 - MURRAY, R.B. Scintillation Counters. In: SNELL, A.H. (ed). Nuclear Instruments and Their Uses. New York, J. Wiley, 1962. v. 1 p. 82-165.
- 87 - NERVIK, W.E., Brunhilde - A code for analyzing multicomponent radioactive decay curves. In: SYMPOSIUM ON APPLICATION OF COMPUTERS TO NUCLEAR AND RADIOCHEMISTRY, Gatlinburg, Tennessee, 1962 Proceedings ... Washington, Department of Commerce, 1963. October 17-19. 1962 (NAS-NS - 3107).
- 88 - NICHOLSON, W.L. Statistics of net-counting-rate estimation with dominant background corrections, Nucleonics, 24, (8): 118-21. 1966.

- 89 - NIFENECKER, H. & PERRIN, G. Utilization des propriétés statistiques du bruit dans le problème du lissage des courbes. Nucl. Instr. & Meth., 61 (3): 333-9. 1968.
- 90 - ORTH, P.H.R., FALK, W.R. & JONES, G. Use of the maximum likelihood technique for fitting counting distributions, I. Application to the sum of two exponentials with constant background. Nucl. Instr. & Meth., 65 (3): 301-6. 1968.
- 91 - PACILIO, N. Bernoulli trials and counting correlations in nuclear particles detection. Nucl. Instr. & Meth., 42: 241-4. 1966.
- 92 - PARR, R.M. & LUCAS, Jr. H.F. A rigorous least squares analysis of complex gamma-ray spectra with partial compensation for instrumental instability, IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-2 (3): 349-57. 1964.
- 93 - PASTERNAK, B.S. Linear estimation and analysis of gamma-ray pulse height spectra. Technometrics, 4: 565-71, 1962.
- 94 - ——— & LIUZZI, A. Patterns in residuals: A test for regression adequacy in radionuclide assay. Technometrics, 7 (4): 603-21. 1965.
- 95 - ——— & ———. Some experimental sampling results for regression analysis applied to gamma ray spectrometer data II. Biometrics, 24, (3):253-62. 1968.

- 96 - ——— & ———. Some experimental sampling results for regression analysis applied to gamma ray spectrometer data. II. Biometrics, 23 (1): 11-26. 1967.
- 97 - PEIERLS, R. Statistical error in counting experiments. Proc. Roy. Soc. Lond. A., 149: 467. 1935.
- 98 - PHILIPS. Photomultipliers for scintillation counting. Philips Electron Tube Division. 1958.
- 99 - PRICE, W.J. Nuclear radiation detection. 2 ed. New York, McGraw Hill, 1964.
- 100 - PUTNAM, M., GIPSON, D.H.; HELMER, R.G.; HEATH, R. L. A non-linear least square program for the determination of parameters of photopeaks by the use of modified-Gaussian function. Idaho, Idaho Operations Office, 1964 (IDO-17017).
- 101 - REITER, R.A. TWEX. A two exponential data reduction program for the IBM-1620. New York, Knolls Atomic. Schenectady, Power Lab., 1964. 10 p. (CONTRACT W-31 109-eng. 52).
- 102 - ROSER, F.X.; KEGEL, G.H., HAINBERGER, L.; CULLEN, T. L.; DREW, R.T. A study of artificial and natural radioactive contamination in Brazil. Rio de Janeiro, Pontificia Universidade Católica, 1964. ( USAEC Contract, oct (30.1)-2577).

- 103 - ——— et alii. A study of natural radioactivity in Brazil. Rio de Janeiro, Pontifícia Universidade Católica, 1964. 1966. (NYO-2577-3).
- 104 - ROUTTI, J.T. & PRUSSIN. Photopeak method for the computer analysis of gamma-ray spectra from semiconductor detectors. Nucl. Instr. & Meth., 72 (2): 125-42. 1969.
- 105 - SALMON, L. A general computer program for the manipulation and analysis of gamma-ray spectra. In: SYMPOSIUM ON RADIOCHEMICAL METHODS OF ANALYSIS 1964. Proceedings ... Vienna, IAEA, v. 2. 1965.
- 106 - SALMON, L. Computer analysis of gamma-ray spectra from mixtures of known nuclides by the method of least-squares. In: SYMPOSIUM ON APPLICATION OF COMPUTERS TO NUCLEAR AND RADIOCHEMISTRY, Gatlinburg, Tennessee, 1962. Proceedings ... Washington, Department of Commerce, 1963. p. 165 1963. (NAS-NS-3107).
- 107 - SCHONFELD, E.; KIBBEY, A.H. & DAVIS Jr. W. Determination of nuclide concentrations in solutions containing low levels of radioactivity by least squares resolution of the gamma-ray spectra. Oak Ridge. Oak Ridge National Laboratory, 1965. (ORNL-3744).

- 108 - SCOFIELD, N.E. Iterative Unfolding. Applications of computers to nuclear and radiochemistry. In: SYMPOSIUM OF COMPUTERS TO NUCLEAR AND RADIOCHEMISTRY, Gatlinburg, Tennessee, 1.962. Proceedings ... Washington, Department of Commerce, 1963. p. 108-26. (NAS-NS-3107).
- 109 - SIEGBAHN, K. ed. Alpha-beta-and gamma-ray spectroscopy. Amsterdam, North-Holland, 1965.. v. 1-2.
- 110 - SILVEIRA, E.F. Espectroscopia gama de alta resolução do Pa<sup>231</sup>. Rio de Janeiro, 1969. (Tese apresentada à Pontifícia Universidade Católica para obtenção do título de Mestre).
- 111 - SMITH, L.H. & HARTLEY, H.O. Application of linear estimation to a chemical mixture problem - investigation in automated activation analysis. College Station, Texas, A.G.M. College, 1965. Cap. 7 (TEES-2671-4).
- 112 - STECK, G.P. A statistical problem in the theory of counters. Washington, D.C. Division of Technical Information Extension, 1962. (TID-17493).
- 113 - STEFFENS, F., PHAN-NGOC, T.; HENRION, J. Nouvelle methode graphique d'analyse dos spectres gamma. Nuc. Instr. & Meth., 65 (3): 327-32. 1968.

- 114 - STERLŃSKI, S. The limit of identification for short-lived radioisotopes in activation analysis Nucl. Instr. and Meth., 47: 329-41. 1967.
- 115 - STEVENSON, P.C. Processing of counting data. In: SYMPOSIUM ON APPLICATION OF COMPUTERS TO NUCLEAR AND RADIOCHEMISTRY, Gatlinburg, Tennessee, 1962. Proceedings ... Washington, Department of Commerce, 1963. May 1966 (NAS-NS-3109).
- 116 - SUMMERS, D. & BABB, D.D. Unfolding pulse - height distributions by vector analysis. In: SYMPOSIUM ON APPLICATION OF COMPUTERS TO NUCLEAR AND RADIOCHEMISTRY. Gatlinburg, Tennessee, 1962. Proceedings ... Washington, Department of Commerce, 1963. p. 143-55. (NAS-NS- 3107).
- 117 - THOMPSON C.J. Activation analysis with an on-line PDP-9 computer. Atomic energy of Canada Ltd., Ottawa. Nucl. Appl. 6: 559-66, June, 1969.
- 118 - TROMBKA, J.I. Least squares analysis of gamma-ray Pulse Height Spectra. In: SYMPOSIUM ON APPLICATION OF COMPUTERS TO NUCLEAR AND RADIOCHEMISTRY, Gatlinburg, Tennessee, 1962. Proceedings ... Washington, Department of Commerce, 1963. p.183-200 (NAS-NS-3107).
- 119 - ——— & SCHMADEBECK. A method for the analysis of pulse-height spectra containing gain-shift and zero drift compensation. Nucl. Instr. & Meth., 62 (3): 253-61. 1968.

- 120 - WATT, D.E. & RAMSDEM, D. High sensitivity counting techniques, New York, MacMillan, 1964.
- 121 - YOUNG, M. H. & BURRUS, W.R. A digital filter for unfolding pulse height distributions. Nucl. Instr. & Meth., 62 (1): 82-92. 1968.
- 122 - YULE, H.P. Computation of experimental results in activation analysis. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MODERN TRENDS IN ACTIVATION ANALYSIS, Gaithersburg, 1968. Proceedings ... Washington, Department of Commerce, 1969. v. 2, p. 1155-1204 (National Bureau of Standards Special Publication 312).

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

ANÁLISE DE ESPECTROS

Harry Gomes

Tese apresentada ao Curso de Ciências e  
Técnicas Nucleares da UFMG para obtenção do grau de  
Mestre em Ciências.

Belo Horizonte - 1973