



Eurachem

A focus for analytical chemistry in Europe

Terminology in Analytical Measurement

Introduction to VIM 3

TRADUCCIÓ A LA LLENGUA CATALANA

Traducció autoritzada per EURACHEM-Espanya / EUROLAB-Espanya - Asociación Española de Laboratorios de Ensayo, Calibración y Análisis, membre nacional de "EURACHEM a Focus for Analytical Chemistry in Europe", per l'edició de la present guia en llengua catalana.

La present autorització s'ha concedit a l'Associació Catalana de Ciències de Laboratori Clínic -ACCLC-, que ha designat com a traductor a Joan Nicolau i Costa, els quals assumeixen la responsabilitat d'haver completat l'esmentat document, així com qualsevol error de traducció o d'interpretació de la present edició en llengua catalana.

Les condicions de l'autorització són:

- reflectir fidelment el contingut i propietat intel·lectual dels autors de l'edició en llengua anglesa.
- difondre gratuïtament l'edició.
- els drets de l'edició en català segueixen sent propietat d'EURACHEM i del seu membre nacional EURACHEM-Espanya / EUROLAB-Espanya.
- complir qualsevol modificació sobrevinguda de les condicions de la traducció que rebí EURACHEM-Espanya / EUROLAB-Espanya per part de "EURACHEM a Focus for Analytical Chemistry in Europe" sobre les traduccions dels documents a les llengües pròpies dels membres nacionals d'EURACHEM.

First Edition 2011



Terminology in Analytical Measurement – Introduction to VIM 3

First Edition 2011

Editors

Vicki Barwick (LGC, UK)

Elizabeth Prichard (UK)

Project Group

Contributors

Vicki Barwick, LGC, UK

Bertil Magnusson, SP Technical Research Institute of Sweden

Ulf Örnemark, LGC Standards, Sweden

Marina Patriarca, Istituto Superiore di Sanità, Italy

Elizabeth Prichard, UK

Reviewers

Jens Andersen, Technical University of Denmark

O. Yavuz Ataman, Middle East Technical University, Turkey

Zbigniew Dobkowski, Eurachem Poland

Steve Ellison, LGC, UK

Anders Kallner, Karolinska Hospital, Sweden

David Milde, Palacký University in Olomouc, Czech Republic

Viliam Pätoprstý, Slovak Institute of Metrology

Peter Rooney, UKAS, UK

Lorens Sibbesen, Lab Quality, Denmark

Kyriacos Tsimillis, Pancyprian Union of Chemists, Cyprus

Acknowledgements

This document has been produced by Members of the Eurachem Education and Training Working Group and others co-opted to the Project group for this task. Those who have contributed to this version are listed to the right.

Production of this guide was in part supported by the UK National Measurement System.

This publication should be cited as:

V J Barwick and E Prichard (Eds), Eurachem Guide: Terminology in Analytical Measurement – Introduction to VIM 3 (2011). ISBN 978-0-948926-29-7. Available from www.eurachem.org.

Traducció autoritzada por EURACHEM-España / EUROLAB-España - Asociación Española de Laboratorios de Ensayo, Calibración y Análisis, membre nacional de "EURACHEM a Focus for Analytical Chemistry in Europe", per l'edició de la present guia en llengua catalana.

La present autorització s'ha concedit a l'Associació Catalana de Ciències de Laboratori Clínic -ACCLC-, que ha designat com traductor a Joan Nicolau i Costa, els quals assumeixen la responsabilitat d'haver completat l'esmentat document, així com qualsevol error de traducció o d'interpretació de la present edició en llengua catalana.

Les condicions de l'autorització són:

- reflectir fidelment el contingut i propietat intel·lectual dels autors de l'edició en llengua anglesa.
- difondre gratuïtament l'edició.
- els drets de l'edició en català segueixen sent propietat d'EURACHEM i del seu membre nacional EURACHEM-Espanya / EUROLAB-Espanya.
- complir qualsevol modificació sobrevinguda de les condicions de la traducció que rebí EURACHEM-España / EUROLAB-España per part de "EURACHEM a Focus for Analytical Chemistry in Europe" sobre les traduccions dels documents a les llengües pròpies dels membres nacionals d'EURACHEM.

Terminology in Analytical Measurement – Introduction to VIM 3

English edition

First edition 2011

ISBN 978-0-948926-29-7

Copyright © 2011

Copyright in this document is vested in the contributing members of the project group.

Terminologia per a les anàlisis. Introducció al VIM 3 ¹

Directors

Vicki Barwick (LGC, Regne Unit).
Elisabeth Prichard (Regne Unit).

Grup del projecte

Col·laboradors

Vicki Barwick, LGC, Regne Unit.
Bertil Magnusson, SP Technical Research Institute, Suècia.
Ulf Örnemark, LGC Standards, Suècia.
Marina Patriarca, Istituto Superiore di Sanità, Itàlia.
Elisabeth Prichard, Regne Unit.

Revisors

Jens Andersen, Technical University, Dinamarca.
O. Yavuz Ataman, Middle East Technical University, Turquia.
Zbigniew Dobkowski, Eurachem de Polònia.
Steve Ellison, LGC, Regne Unit.
Anders Kallner, Karolinska Hospital, Suècia.
David Milde, Palacky University d'Olomouc, República Txeca.
Vilian Pätöprstý, Slovak Institute of Metrology, Eslovàquia.
Peter Rooney, UKAS, Regne Unit.
Lorens Sibbesen, Lab Quality, Dinamarca.
Kyriacos Tsimillis, Pancyprian Union of Chemists, Xipre.

La citació de la publicació original és: Barwick V, Prichard E, dirs. Eurachem Guide: Terminology in Analytical Measurement - Introduction to VIM 3. 1st edition. Eurachem: 2011 <www.eurachem.org> (accés: 2011-10-01) [ISBN 978-0-948926-29-7].

Agraïments

Aquest document ha estat produït per membres del Grup de Treball d'Educació i Formació de l'Eurachem i altres col·laboradors afegits al grup per aquest projecte. S'esmenten més amunt aquells que han contribuït a aquesta versió.

L'elaboració d'aquesta guia ha estat en part finançada per Sistema Nacional de Mesures del Regne Unit.

¹ Aquest document ha estat elaborat després d'obtenir el permís d'Eurachem que té tots els drets d'autor. La traducció ha estat realitzada per Joan Nicolau i Costa, el qual assumeix la responsabilitat dels possibles errors i malentesos del text. La revisió ha estat a càrrec de la Secció de Qualitologia i Normalització de l'Associació Catalana de Ciències de Laboratori Clínic. La citació recomanda per aquest document és: Barwick V, Prichard E, dirs. Terminologia per a les anàlisis. Introducció al VIM 3. 1a edició. In vitro veritas 2012; <<http://www.acclc.cat>>

Índex

Introducció i camp d'aplicació	4
Notes per al lector.....	6
1.0 Metrologia general	8
1.1 Metrologia	8
1.2 Magnitud	8
1.3 Propietat qualitativa.....	8
1.4 Valor d'una magnitud	9
1.5 Valor nominal d'una magnitud.....	9
1.6 Valor de referència d'una magnitud.....	10
1.7 Sistema de magnituds.....	10
1.8 Sistema Internacional de Magnituds.....	11
1.9 Unitat de mesura.....	12
1.10 Mesurament.....	12
1.11 Mesurand.....	13
1.12 Procediment de mesura	14
1.13 Procediment de mesura de referència	15
1.14 Procediment de mesura de referència primari.....	15
1.15 Resultat de mesura.....	16
1.16 Valor mesurat d'una magnitud	16
1.17 Error de mesura.....	17
1.18 Indicació	17
1.19 Instrument de mesura	17
1.20 Sistema de mesura	17
1.21 Comparabilitat metrològica de resultats de mesura.....	18
1.22 Compatibilitat metrològica de resultats de mesura.....	19
2.0 Traçabilitat metrològica	20
2.1 Traçabilitat metrològica	20
2.2 Calibratge	25
2.3 Deriva instrumental	27
2.4 Patró de mesura	27
2.5 Calibrador	28
2.6 Commutabilitat d'un material de referència	30
3.0 Incertesa de mesura	32
3.1 Incertesa de mesura	32
3.2 Compilació de la incertesa	34
4.0 Validació i funcionament d'un mètode.....	36
4.1 Verificació	36
4.2 Validació	36
4.3 Interval de mesura	37
4.4 Límit de detecció.....	37

4.5 Selectivitat d'un sistema de mesura	39
4.6 Veracitat de mesura	39
4.7 Precisió de mesura	40
4.8 Exactitud de mesura	42
Annex	44
Referències	47

Introducció i camp d'aplicació

Introducció

El món de la metrologia —la ciència dels mesuraments i les seves aplicacions— té un llenguatge que cal aprendre. El Vocabulari Internacional de Metrologia (VIM) va ser publicat per a proporcionar un llenguatge comú, especialment pels mesuraments físics. La tercera edició (Vocabulari Internacional de Metrologia - Conceptes fonamentals i generals i termes associats, anomenat VIM 3 en aquest document) va ser produït pel Grup de treball 2 del Comitè Conjunt per a les Guies en Metrologia (JCGM/WG 2) i publicat com Guia ISO 99 (1) i com JCGM 200:2008, i està disponible de forma gratuïta en el web de l'Oficina Internacional de Pesos i Mesures (BIPM) (2). El maig de 2010 es van publicar unes correccions al JCGM 200:2008 (3). Hi ha moltes diferències entre el VIM 3 i les edicions anteriors. Un canvi important queda reflectit en el títol amb l'addició de la paraula *conceptes*. El VIM 3 forma un conjunt coherent de conceptes cadascun d'ells descrit mitjançant un terme únic, l'"etiqueta" del concepte. El VIM 3 és aplicable a totes les disciplines científiques, i és, per tant, rellevant per a aquells que es dediquen a mesurar en l'àmbit de la química i la biologia. Les definicions consistents dels conceptes i els seus termes i símbols associats són essencials si els analistes i els clients d'arreu del món volen entendre's mútuament.

Els científics d'àmbits diferents sovint apliquen paraules diferents al mateix concepte, la qual cosa fa que la comunicació interdisciplinària sigui difícil i complicada. Cal tenir un llenguatge comú que sigui clar i sense ambigüitats. La primera cosa que un fa quan aprèn un llenguatge és adquirir un vocabulari que creixerà amb el temps. Qualsevol que aprèn un llenguatge nou sap que cada llenguatge té moltes peculiaritats, des de paraules que tenen un significat diferent segons el context, a paraules que es pronuncien igual però s'escriuen diferent i tenen òbviament un significat diferent. La paraula *estàndard* s'ha esmentat sovint com a exemple d'una paraula amb molts significats. Un coneixement acurat del vocabulari és necessari perquè aquestes paraules no provoquin errades, especialment en les persones no avesades. Una terminologia ambigua també es converteix en un problema per als traductors i pot convertir-se en una barrera indirecta per al comerç.

Per què els analistes necessiten una guia al VIM 3? En primer lloc, el VIM és una referència normativa en un gran nombre de normes i guies internacionals, com són les normes relacionades amb l'acreditació d'un laboratori, com la ISO/IEC 17025 (4) i la ISO/IEC 17043 (5), i les guies internacionals, incloent les Guies ISO 34 (6) i 35 (7). Les definicions de la segona edició del VIM (8) s'han incorporat a la ISO 15189 (9). En segon lloc, les persones involucrades en l'ensenyament i la formació es donen compte que sovint hi ha confusió en els conceptes i la terminologia. A més, les definicions estan sovint escrites en un llenguatge difícil d'entendre. Això és veritat també pels científics del laboratori, fins i tot quan les definicions es tradueixen del llenguatge original al local. En tercer lloc, el VIM 3 conté canvis substancials en la terminologia a fi d'adaptar-se als mesuraments en l'àmbit de la química i la biologia. En quart lloc, per fer més accessible el VIM 3 als analistes que treballen en aquests camps, hi ha una preocupació per aclarir el context i proporcionar exemples addicionals que relacionin els conceptes amb els mesuraments químics i bioquímics.

Tots els llenguatges tenen algunes paraules que s'utilitzen en sentits diversos, la qual cosa afegeix confusió en la comunicació entre les diverses nacionalitats. Com s'ha esmentat anteriorment, la paraula *estàndard* n'és un exemple, però un cas més subtil és l'ús de la paraula *magnitud*. En el llenguatge quotidià podem dir, per exemple, "la magnitud era de cinc grams". L'expressió pot ser acceptable en la vida quotidiana,

però l'ús del terme en el VIM 3 és més específic. Hauríem de dir i escriure "la massa era de cinc grams". En metrologia, magnitud no és sinònim de quantitat i mai s'ha definit així en les versions anteriors del VIM. Magnitud és un concepte genèric d'allò mesuram, com ara la longitud, la massa, el temps i la concentració. Validació i verificació tenen una definició diferent en el VIM 3 de l'emprada generalment en els laboratoris d'anàlisi, encara que en el laboratori les accions en portar a terme aquestes activitats siguin exactament les mateixes.

Aquesta guia de l'Eurachem aporta l'explicació d'una selecció de conceptes i proporciona uns exemples suplementaris als aportats en les notes que acompanyen les definicions del VIM 3. Les paraules que estan definides en el VIM 3 apareixen en negreta i s'acompanyen del número de referència del concepte. En el VIM 3, les relacions entre els conceptes s'il·lustren en dotze diagrames que en aquesta guia agrupen els conceptes en famílies. En aquesta guia s'il·lustra la manera com els termes i les definicions dels conceptes estan relacionats uns amb l'altres, tant dintre una família com entre famílies. Els conceptes que hi apareixen estan en la llista de la Taula A1 de l'Annex i en el text estan organitzats en els capítols següents: metrologia general, traçabilitat metrological, incertesa de mesura i validació i funcionament d'un mètode.

Camp d'aplicació

L'abast d'aquesta guia de l'Eurachem és una selecció dels conceptes del VIM 3, en especial, aquells que s'utilitzen amb més freqüència als laboratoris d'anàlisi. Intenta abastar els mesuraments químics, biològics i clínics. Aquesta guia està destinada al personal del laboratori, els responsables d'acreditació, aquells que subcontracten anàlisi i aquells que utilitzen els resultats de mesura. Els educadors i formadors també la poden trobar útil quan tracten temes de relacionats amb la metrologia.

Notes per al lector

Tots els conceptes definits en el VIM 3 apareixen en negreta en el text. Els termes discutits en aquesta guia estan especificats en la Taula A1 de l'Annex. Quan la definició del VIM 3 està especificada en la guia, el número de referència del VIM 3 apareix en el requadre de text on el concepte està definit però no apareix després cada vegada que s'utilitza el terme. Quan s'utilitzen altres termes del VIM 3 sense especificar la definició, s'indica el número de referència del VIM 3 la primera vegada que apareix el terme en la secció corresponent. El VIM 3 permet diversos termes per un mateix concepte. Si en el VIM 3 s'indica més d'un terme, es prefereix el primer que s'utilitza al llarg d'aquesta guia sempre que sigui possible.

Aquesta guia té en compte les correccions aportades al JCGM 200:2008 (3).

Les cometes simples (' ') es fan servir per a marcar les definicions de conceptes, mentre que les cometes altes (" ") s'utilitzen per fer èmfasi i per les citacions. D'aquestes últimes es dona sempre la referència original. El signe decimal és la coma en la línia. Quan la paraula vocabulari fa referència al VIM 3 o edicions anteriors, també s'utilitzarà una lletra V majúscula. Quan es fa referència a un terme concret, ja sigui per a esmentar-lo o per destacar-lo, es fa servir la *cursiva* denotativa.

El terme genèric *concentració* s'utilitza sense qualificatius quan es fa referència a una generalització. Representa una família de termes que inclouen la fracció de massa, la concentració de massa, la concentració de substància, etc.

S'accepta que el metre és la unitat SI de base de la longitud i que el volum s'hauria d'expressar en m³ i els seus múltiples o submúltiples, és a dir, 1 litre = 1 dm³. Com el litre és una unitat acceptada, s'utilitza en aquesta guia, representat pel símbol L (10).

En aquesta guia s'utilitzen les següents abreviatures i símbols.

Per al lector d'aquesta versió en català, esporàdicament s'ha afegit entre claudàtors algun aclariment que no apareix en la versió original.

Abreviatures

BIPM	Oficina Internacional de Pesos i Mesures
CCQM	Comitè Consultiu per a la Quantitat de Substància: Metrologia en Química
CGPM	Conferència General de Pesos i Mesures
CITAC	Cooperació per la Traçabilitat Internacional en Química Analítica
CRM	Material de referència certificat
ERM [®]	Material de referència europeu
GC-FID	Cromatografia de gasos amb detector d'ionització de flama
GC-MS	Cromatografia de gasos amb espectrometria de masses
IEC	Comissió Electrotècnica Internacional
IFCC	Federació Internacional de Química Clínica
ISO	Organització Internacional de Normalització
IUPAC	Unió Internacional de Química Pura i Aplicada
JCGM	Comitè Conjunt per a les Guies en Metrologia
JCTLM	Comitè Conjunt per la Traçabilitat en les Ciències de Laboratori Clínic
LC-MS	Cromatografia en fase líquida amb espectrometria de masses
LOD	Límit de detecció
LOQ	Límit de quantificació

NIST	Institut Nacional de Patrons i Tecnologia (Estats Units)
NMI	Institut de Metrologia (o Mesures) Nacional [Regne Unit]
OMS	Organització Mundial de la Salut
pp'-DDE	Diclordifenildicloretilè
PT	Assaigs d'aptitud
RM	Material de referència
SI	Sistema Internacional d'Unitats
SRM®	Material de referència estàndard (emprat pel NIST)
VIM	Vocabulari Internacional de Metrologia - Conceptes fonamentals i generals i termes associats
VSMOW	Aigua oceànica mitjana normalitzada de Viena
XRF	Espectrometria de fluorescència

Símbols

α	probabilitat d'un error de tipus I (fals positiu)
β	probabilitat d'un error de tipus II (fals negatiu)
ρ	concentració de massa
k	factor de cobertura emprat per calcular la incertesa estàndard
expandida	
s	desviació estàndard
u	incertesa de mesura estàndard
U	incertesa de mesura expandida

1.0 Metrologia general

1.1 Metrologia

ciència dels mesuraments i les seves aplicacions (VIM 2.2)

La **metrologia** abasta tots els aspectes teòrics i pràctics dels mesuraments en tots els àmbits, incloent els mesuraments efectuats durant el treball quotidià. S'aplica a les ciències analítiques, als mesuraments biològics i clínics, sigui quina sigui la quantia relativa de la **incertesa de mesura**.

1.2 Magnitud

propietat d'un fenomen, d'un cos o d'una substància, que es pot expressar quantitativament mitjançant un nombre i una referència (VIM 1.1)

La **magnitud** és un concepte fonamental en **metrologia**, i s'aplica a totes les disciplines implicades en **el mesurament** i és, per tant, el primer terme definit en el VIM 3 (1). La definició indica que la **magnitud** és una propietat amb una quantia que pot ser avaluada mitjançant un mesurament. Alguns termes relacionats amb la **magnitud** s'il·lustren en la Figura 1.

Existeixen molts tipus de **magnituds**, per exemple, la massa, el volum, la velocitat, el corrent elèctric i el flux. En la vida quotidiana, ens interessen casos específics d'aquestes **magnituds** (anomenades inicialment "magnituds particulars") (8), com el volum de la gasolina dispensada en un vehicle determinat, la velocitat a la qual anava un vehicle determinat quan la policia el va aturar, o la concentració de nombre d'eritròcits en la mostra de sang que es va extreure ahir a un pacient determinat.

La descripció de la **magnitud** (particular) que intentem mesurar (també anomenada **mesurand**) és la primera part de qualsevol **mesurament**.

1.3 Propietat qualitativa

propietat d'un fenomen, un cos o una substància que no es pot expressar quantitativament (VIM 1.30)

La definició actual de **magnitud** exclou clarament algunes propietats que, encara que aporten una informació valuosa, tan sols poden ser descrites amb paraules, com el color en una prova de color (per exemple, una prova d'embaràs), o les seqüències moleculars (dels aminoàcids en un polipèptid, dels nucleòtids en un fragment de DNA). Però aquestes propietats importants, que no tenen una quantia, es reconeixen en el Vocabulari i es descriuen amb el terme **propietat qualitativa**. En química analítica, el terme *anàlisi qualitativa* s'utilitza sovint per a descriure l'examen de **propietats qualitatives**.

Es pot mesurar una **magnitud** (vegeu la definició de **mesurament**), però l'obtenció d'informació d'una **propietat qualitativa** no és un **mesurament**. El terme *examen* és més adient. Però en la ISO 15189, el terme *examen* s'utilitza per a les **propietats qualitatives** i pels **procediments de mesura** (9).

1.4 Valor d'una magnitud

conjunt d'un nombre i una referència que constitueixen l'expressió quantitativa d'una **magnitud** (VIM 1.19)

La quantia d'una **magnitud** s'expressa com un nombre acompanyat d'una **unitat de mesura** i —si cal— una referència addicional a un **procediment de mesura** o a un **material de referència** (VIM 5.13).

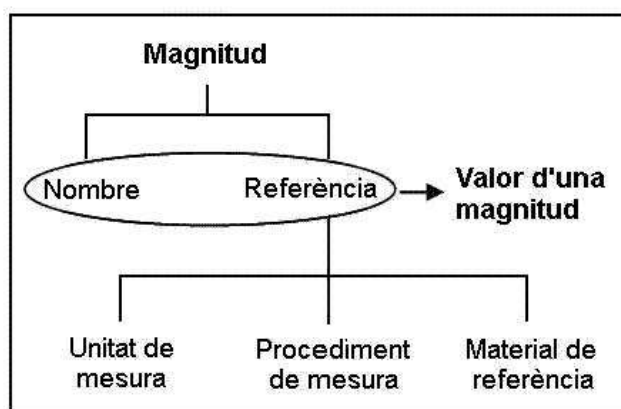


Figura 1. Alguns termes relacionats amb la magnitud. Exemple: una magnitud és la densitat de massa. El valor de la magnitud podria ser 1 213 kg/L on 1 213 és el nombre i kg/L és la referència que, en aquest cas, és una unitat de mesura.

Considerem un exemple de **mesurament** en l'àmbit de la química. La concentració de massa de plom en una mostra de pintura s'informa com 10 mg/L. En aquest cas, la "concentració de massa de plom en una pintura" és la **magnitud** específica (el **mesurand**). El **valor de la magnitud** és 10 mg/L, on 10 és el nombre i mg/L (la **unitat de mesura**) és la referència. Si s'utilitza un mètode empíric, com ara l'estimació del contingut de fibra d'un esmorzar de cereals, la referència seria la **unitat de mesura** i el **procediment de mesura** emprat.

En ciències analítiques, el valor d'un mesurament de l'activitat del factor VIII de la coagulació, en el plasma, es refereix al valor del **material de referència** corresponent, preparat periòdicament i aprovat per l'Organització Mundial de la Salut (OMS), i conegut com a Patró Internacional de l'OMS.

1.5 Valor nominal d'una magnitud

valor arrodonit o aproximat d'una **magnitud** característica d'un **instrument de mesura** o d'un **sistema de mesura**, que serveix de guia per al seu ús (VIM 4.6)

D'acord amb el VIM 3, no s'ha de confondre el **valor nominal d'una magnitud** amb la **propietat qualitativa** [en anglès, *nominal property*] (vegeu la secció 1.3).

La marca de 100 mL que podem trobar en un matràs aforat constitueix el **valor nominal d'una magnitud** (o habitualment anomenat valor nominal). El valor real del volum d'aquest matràs pot no ser exactament 100,00 mL però estarà en un interval d'acord amb la seva classe. Per exemple, si un matràs aforat de classe A de 100 mL té una tolerància de 0,10 mL, el volum real estarà en l'interval de 99,90 mL a 100,10 mL.

1.6 Valor de referència [metrològic] d'una magnitud

valor d'una magnitud que serveix de base de comparació amb valors de **magnituds** de la mateixa **naturalesa de magnitud** (VIM 5.18)

Molts tipus de materials i dispositius poden tenir un **valor de referència [metrològic] d'una magnitud** i una **incertesa de mesura** associada. A continuació s'indiquen alguns exemples:

- El **valor d'una magnitud** proporcionat en un certificat d'un **material de referència certificat (CRM)** (VIM 5.14) amb la seva **incertesa de mesura** associada és el **valor de referència [metrològic] d'una magnitud** per la propietat particular relacionada. Aquest valor pot ser utilitzat en el **calibratge** d'un **instrument de mesura** el qual pot ser aleshores emprat per mesurar el valor de les **magnituds** de la mateixa **naturalesa** (VIM 1.2) (vegeu la secció 1.9.1).
- Quan un termòmetre de mercuri es calibra amb un termòmetre patró en un laboratori de calibratge mitjançant un **procediment de mesura de referència**, els valors proporcionats pel termòmetre patró són els **valors de referència [metrològics] d'una magnitud**.
- Els analistes utilitzen el valor assignat a un **material de referència certificat** com el **valor de referència [metrològic] d'una magnitud** per a l'avaluació de la **veracitat** d'un **procediment de mesura**.
- Els valors d'un conjunt de solucions d'una concentració coneguda, analitzats per a construir un **diagrama de calibratge** (VIM 4.30), són **valors de referència [metrològics] d'una magnitud**.
- A fi d'avaluar la competència del personal i els laboratoris, es pot demanar al personal que analitzi mostres que tenen valors assignats. El valor assignat a una mostra pot ser el **valor d'una magnitud** obtingut en anàlisis anteriors en laboratoris i personal més experimentats o en comparacions interlaboratorials, o el d'un certificat si la mostra és un **material de referència certificat**. En aquest context, el valor assignat a qualsevol d'aquests materials es considera que és el **valor de referència [metrològic] d'una magnitud**.

1.7 Sistema de magnituds

conjunt de **magnituds** associat a un conjunt d'equacions no contradictòries que les relacionen (VIM 1.3)

En la pràctica, és molt útil identificar un conjunt de **magnituds** de les quals es poden derivar totes les altres **magnituds**. Aquest conjunt s'anomena **sistema de magnituds**.

En qualsevol **sistema de magnituds**, les **magnituds de base** (VIM 1.4) que constitueixen el conjunt es consideren, per definició, independents una de l'altra —no es poden descriure com un producte d'altres **magnituds de base**—. L'elecció d'aquestes **magnituds** és un conveni. Altres eleccions són igualment vàlides, sempre que compleixin la definició.

Malgrat tot, s'ha convingut i adoptat un **sistema de magnituds** específic. La Convenció del Metre va establir una organització permanent dels governs membres a

fi que actuïn de comú acord en totes les qüestions relacionades amb les **unitats de mesura**. Això va portar a la creació de l'Oficina Internacional de Pesos i Mesures. Les set **magnituds de base** acordades i definides per la Conferència General de Pesos i Mesures (CGPM) es mostren en la Taula 1. Es coneixen com el **Sistema Internacional de Magnituds** (11).

1.8 Sistema Internacional de Magnituds

sistema de magnituds fundat sobre les set **magnituds de base**: longitud, massa, temps, corrent elèctric, temperatura termodinàmica, quantitat de substància i intensitat lluminosa (VIM 1.6)

La definició de les unitats corresponents a les **magnituds de base** (VIM 1.4) és molt important perquè proporciona el fonament de tot el **sistema d'unitats** (VIM 1.13). El **Sistema Internacional d'Unitats** (VIM 1.16), l'**SI**, s'ha adoptat com l'únic **sistema d'unitats** legal a la Unió Europea (11, 12). Les **magnituds de base** i les seves corresponents **unitats de base** (VIM 1.10) es mostren en la Taula 1. Les definicions de les **unitats de base** es poden trobar a les referències 11 i 12.

Altres **magnituds** dintre de l'**SI** s'expressen com a relacions entre les **magnituds** indicades i s'anomenen **magnituds derivades** (VIM 1.5). Les definicions de les **unitats derivades** (VIM 1.11) en termes de les **unitats de base** surten de les equacions que defineixen les **magnituds derivades** en relació a les **magnituds de base**. Per exemple, la **magnitud derivada** densitat de massa és:

$$\text{densitat de massa} = \frac{\text{massa}}{(\text{longitud})^3}$$

La **unitat de mesura (unitat derivada)** s'obté aplicant la mateixa fórmula a les unitats, és a dir: $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$, que s'escriu habitualment kg/m^3 o kg m^{-3} .

Taula 1. Magnituds de base i unitats de base

Magnitud de base	Unitat de base (símbol)
longitud	metre (m)
massa	kilogram (kg)
temps	segon (s)
corrent elèctric	ampere (A)
temperatura termodinàmica	kelvin (K)
quantitat de substància	mol (mol)
intensitat lluminosa	candela (cd)

Una errada freqüent és confondre les **magnituds** i les seves **unitats de mesura**. Cal tenir en compte que mentre una **magnitud** és una propietat mesurable d'un fenomen, cos o substància (per exemple, la massa), una **unitat de mesura** (per exemple, el kilogram) és designat per conveni com la referència per als mesuraments de la propietat.

1.9 Unitat de mesura

magnitud escalar real, definida i adoptada per convenció, amb la qual es pot comparar qualsevol altra magnitud de la mateixa **naturalesa de magnitud** a fi d'expressar la relació entre ambdues en forma numèrica (VIM 1.9)

Tots estem familiaritzats amb el concepte d'**unitat de mesura**. El mètode de fixar el preu de molts productes és mostrant el cost de cada unitat convinguda, per exemple, els productes d'alimentació amb el cost per kilogram, la gasolina per volum amb el preu indicat per litre (L) (10). Si diem que la massa d'una poma és 0,15 kg, això vol dir que la massa de la poma és 0,15 per la massa del prototip internacional del kilogram. La "massa del prototip internacional del kilogram" és la **unitat de mesura**. Per a obtenir el nombre 0,15 cal comparar el valor indicat per la poma amb el valor indicat per una massa de referència, és a dir, la massa emprada per calibrar la balança. La massa de referència a la vegada es compara amb el kilogram. El resultat d'aquesta comparació s'expressa com un quocient de la **indicació** obtinguda i el valor d'una **magnitud** de la mateixa **naturalesa** (VIM 1.2).

1.9.1 Magnituds de la mateixa naturalesa

La classificació de les **magnituds** de la mateixa naturalesa és un poc arbitrària, però s'entén prou bé que tan sols poden comparar-se les entitats similars. Les **magnituds** de la mateixa naturalesa tindran la mateixa unitat però dos **valors d'una magnitud** amb la mateixa unitat no tenen que ser necessàriament de la mateixa naturalesa. La unitat de la densitat de massa i la concentració de massa és kg m^{-3} però no són **magnituds** de la mateixa naturalesa. La unitat de mesura de la freqüència i de la activitat dels radionúclids és s^{-1} però no són **magnituds** de la mateixa naturalesa. En aquest exemple, a la unitat en cada cas se li dóna un nom diferent, hertz (Hz) i becquerel (Bq) respectivament.

L'exemple de la massa de la poma és fàcil d'entendre perquè es comparen **magnituds** de la mateixa naturalesa. A vegades no és possible obtenir el **valor d'una magnitud** mitjançant la comparació amb una **magnitud** de la mateixa naturalesa, com ara, degut a la comprensió incompleta del **mesurand** o la complexitat dels factors que influeixen el procés de mesurament i els seus resultats. Un exemple d'un d'aquests **mesurands** és el contingut de fibra d'un aliment. Malgrat això, és possible comparar els resultats d'aquests **mesurands**, sempre que s'obtinguin utilitzant **procediments de mesura** idèntics o amb una equivalència provada. En aquests casos, cal fer referència al **procediment de mesura** (incloent detalls com la puresa del reactiu, **calibrador**, etc.) utilitzat per obtenir el seu **valor**.

1.10 Mesurament

procés per a obtenir experimentalment un o més **valors** que es poden atribuir de forma raonable a una **magnitud** (VIM 2.1)

Un mesurament és una sèrie d'accions (passos, etapes) que es fan d'una determinada manera. Alguns mesuraments consten d'un sol pas, altres tenen diverses etapes. Pot haver-hi controvèrsia perquè hi ha qui considera que el **mesurament** és la quantitat indicada per un instrument, per exemple, per a una alíquota extreta d'una mostra. Però cal aclarir que el **mesurament** es refereix a tot el procés d'obtenció del **valor d'una magnitud** i no s'ha d'utilitzar per referir-se al valor numèric obtingut.

1.10.1 Què és i què no és un mesurament?

En les ciències analítiques, sovint una mostra que s'analitza se sotmet a un conjunt de tractaments químics o físics a fi de poder-la presentar a un **instrument de mesura**. Aquests passos formen part del procés de mesurament. En alguns casos pot haver-hi un procediment de mostratge inclòs en el procés.

El **valor d'una magnitud** s'expressa mitjançant un nombre i una referència, expressant la quantia de la **magnitud**. Això vol dir que el procediment de comptar entitats és un mesurament? La resposta és sí, perquè el resultat és quantitatiu i la referència és el procediment de comptatge. Però la inspecció visual d'una mostra per avaluar el seu color no és un **mesurament**, sinó un *examen* perquè el terme **mesurament** no s'aplica a les **propietats qualitatives**. (En canvi, la utilització d'un espectròmetre per avaluar una propietat relacionada amb el color d'una mostra, per exemple, l'absorbància a una longitud d'ona determinada, és un **mesurament**).

1.10.2 Preliminars d'un mesurament

Abans de portar a terme un **mesurament**, cal definir clarament la **magnitud**, tenint en compte el propòsit del resultat experimental. La **magnitud** s'anomena el **mesurand**. A més, a fi que els **resultats de mesura** siguin adients al seu ús previst, cal disposar d'un **procediment de mesura** validat que cal aplicar amb un **sistema de mesura** calibrat. En aquest context, "adients al seu ús previst" vol dir que el **procediment de mesura** és adequat per a allò que es vol mesurar i que la **incertesa de mesura** dels **resultats de mesura** és acceptable.

1.11 Mesurand

magnitud que es vol mesurar (VIM 2.3)
--

Aquesta definició senzilla amaga molt contingut. El **mesurand** és la descripció de la **magnitud** que es vol mesurar. L'especificació del **mesurand** ha de ser suficientment detallada a fi d'evitar qualsevol ambigüïtat. L'analista ha de comprendre que el mesurand no és un nom equivalent a *analit*. L'analit és el component representat en el nom d'una **magnitud** mesurable, mentre el **mesurand** fa referència a una **magnitud** a la qual s'espera atribuir **valors d'una magnitud** mitjançant un **mesurament**. A continuació es consideren dos exemples de **magnituds** que es mesuren en anàlisis clíniques (13):

- massa de proteïna en l'orina de 24 hores.
- concentració de glucosa en el plasma

En cada cas, tota l'expressió constitueix el **mesurand**. Els analits són la proteïna i la glucosa respectivament.

La definició del **mesurand** és crítica perquè el **resultat de mesura** sigui adient al seu ús previst i ha d'incloure tots els paràmetres i condicions importants. Per exemple, si el volum del líquid subministrat per una pipeta s'ha de determinar per pes, l'especificació del **mesurand** hauria d'incloure com a mínim el tipus de líquid a utilitzar i la temperatura a la qual cal efectuar els mesuraments. En les anàlisis químiques i biològiques, l'especificació del **mesurand** requereix com a mínim la descripció de la **magnitud** (com la fracció de massa o la concentració de substància), l'analit i, si és rellevant, la matriu, fins i tot si no és possible donar una clara definició química de l'analit.

- Exemple 1: La fracció de massa (mg/kg) de dimetridazol en els pinsos per a animals.
- Exemple 2: La concentració de sodi (mol/L) en el plasma.

En el **mesurament** de la fracció de massa de cadmi en una mostra de sòl, les condicions d'assecat de la mostra (per exemple, assecat a 105 °C durant dues hores) haurien de ser incloses en la definició del **mesurand** perquè tenen una influència en els resultats informats. Pot ser necessari especificar el **procediment de mesura** en major detall i definir si el **resultat de mesura** es referirà a la mostra del laboratori o a tot un conjunt (per exemple, una partida de pinso per animals, tot un llac) En altres casos, el **mesurand** tan sols pot definir-se en referència a un **procediment de mesura** empíric consensuat, per exemple, el **mesurament** de greix que es pot extreure d'una mostra de carn dependrà intensament del dissolvent emprat i les condicions d'extracció. Aquests **mesurands** "definits operacionalment" segueixen sent útils per a la comparació de resultats i la presa de decisions sempre que els **procediments de mesura** convinguts se segueixin estrictament.

1.12 Procediment de mesura

descripció detallada d'un **mesurament** d'acord amb un o més **principis de mesura** i a un **mètode de mesura** determinat, fonamentat en un **model de mesura** i incloent tot el càlcul destinat a obtenir un **resultat de mesura** (VIM 2.6)

La descripció de la manera de dur a terme els mesuraments pot ser més o menys detallada; la més completa és el **procediment de mesura**, que abasta tots els passos.

La realització de **mesuraments** implica una comprensió del **principi de mesura** (VIM 2.4), és a dir, del fenomen subjacent al **mesurament**. El principi s'indica entre parèntesi en els exemples següents:

- el mesurament per pesada de la quantitat d'un compost químic precipitat d'una mostra líquida emprant una reacció química definida (gravimetria);
- la concentració de substància d'un compost en una mostra, ja sigui mesurant directament la seva absorbància a una longitud d'ona, o bé, indirectament, mesurant una anomenada *magnitud indirecta*, com l'absorbància d'un complex format com conseqüència d'una reacció química (espectrometria);
- la concentració de substància d'un compost gràcies a la seva capacitat per lligar-se permanentment a un anticòs específic marcat (immunoquímica).

El mateix **principi de mesura** pot aplicar-se a diferents **mètodes de mesura** (VIM 2.5), per exemple, en l'espectrometria d'absorció atòmica de flama o electrotèrmica, o a diferents procediments de calibratge (calibratge extern o mitjançant addicions de patrons). El **mètode de mesura** implica una descripció genèrica de les operacions involucrades.

El nivell més complet i últim de descripció d'un **mesurament** és el **procediment de mesura** que ha de ser suficientment detallat com per permetre a una persona qualificada realitzar el **mesurament**. En alguns laboratoris, el **procediment de mesura** pot ser una o més instruccions de treball. En la ISO/IEC 17025 (4) s'utilitza un terme diferent, *mètode de prova*, per al **procediment de mesura** però cal tenir en

compte que els requisits de la norma s'apliquen als mesuraments i als exàmens. Tal com s'ha esmentat anteriorment, la ISO 15189 (9), utilitza el terme *examen* tant en relació a les **propietats qualitatives** com en relació als **procediments de mesura**. En la ISO/IEC 17025 el mètode de prova també inclou, quan s'escau, aspectes de "mostratge, maneig, transport, emmagatzematge i preparació dels elements que són assajats o calibrats". Malgrat això, en la ISO 15189, l'examen no inclou el mostratge; es tracta d'aquest aspecte en el "preexamen" de l'apartat 5.4 de la norma.

Un **procediment de mesura** inclou una descripció de com s'obtenen i informen els **resultats de mesura**, incloent els càlculs. Un **resultat de mesura** s'expressa generalment com el **valor mesurat d'una magnitud** i una **incertesa de mesura**. El **procediment de mesura** hauria d'incloure una estimació de la **incertesa de mesura** que pot ser indicada en informar els **resultats de mesura**.

Hi ha dos tipus de **procediments de mesura** que comporten dos conceptes diferents. Són els **procediments de mesura de referència** i els **procediments de mesura de referència primaris**.

1.13 Procediment de mesura de referència

procediment de mesura que es considera que produeix **resultats de mesura** adients a l'ús que se'n preveu per a l'estimació de la **veracitat** dels **valors mesurats** obtinguts a partir d'altres procediments de mesura per **magnituds** de la mateixa **naturalesa de magnitud**, per a un **calibratge** o per a la caracterització de **materials de referència** (VIM 2.7)

Els **procediments de mesura de referència** estan ben definits i tenen habitualment una **incertesa de mesura** molt petita. Per exemple, en el camp del laboratori clínic, per a complir amb la Directiva Europea 98/79-CE (14), els fabricants han d'utilitzar **procediments de mesura de referència** o **materials de referència certificats** (VIM 5.14) per establir la **traçabilitat metrològica** dels valors assignats als **calibradors**. El Comitè Conjunt per la Traçabilitat en les Ciències de Laboratori Clínic (JCTLM) enumera una sèrie de **procediments de mesura de referència** (15), per exemple, el mètode de referència cromatografia en fase líquida amb espectrometria de masses de l'Institut Nacional de Patrons i Tecnologia d'Estats Units per al cortisol en el plasma (16).

En la jerarquia metrològica, el nivell més alt l'ocupa el **procediment de mesura de referència primari**.

1.14 Procediment de mesura de referència primari

procediment de mesura de referència emprat per a obtenir un **resultat de mesura** sense relació amb un **patró de mesura** d'una **magnitud** de la mateixa **naturalesa de magnitud** (VIM 2.8)

Els **procediments de mesura de referència primaris** (també coneguts com a *mètodes de mesura primaris*) permeten obtenir el **valor d'una magnitud** en relació directa a la definició de la seva **unitat de mesura** o a les constants fonamentals. Com no hi ha passos intermedis, proporcionen en les condicions adients, els **resultats de mesura metrològicament traçables** amb la màxima **exactitud**. Exemples d'aquests procediments són la colorimetria, la gravimetria o espectrometria de masses i dilució isotòpica per al mesurament de la concentració de substància.

1.15 Resultat de mesura

conjunt de **valors** atribuïts a un **mesurand**, acompanyats de qualsevol altra informació pertinent disponible (VIM 2.9)

El **resultat de mesura** és el desenllaç de qualsevol activitat de **mesura** que s'informa a l'usuari final, sigui un organisme regulador, un organisme d'acreditació o un client.

En el passat, s'ha emprat el terme **resultat de mesura** amb diferents significats. Un **instrument de mesura** proporciona un nombre, és a dir, una **indicació** i el nombre pot ser convertit en un resultat no corregit mitjançant una **corba de calibratge** (VIM 4.31). En alguns casos, degut a un **biaix de mesura** (2.18), aquest valor és corregit i el resultat corregit s'informa a l'usuari final amb, per exemple, un factor de recuperació amb la seva **incertesa de mesura**. Això és el que constitueix un **resultat de mesura** en la definició del VIM 3. Històricament, un nombre és el que sovint es lliurava a l'usuari final. La definició del VIM 3 intenta eliminar aquesta falta de consistència, identificant clarament el **resultat de mesura** com la conseqüència del procés de determinar el **valor d'una magnitud** d'un **mesurand**, proporcionant una resposta al requisit de l'usuari final. En aquest context, tota la informació rellevant relacionada amb el **mesurament** també és part del **resultat de mesura**.

Un **resultat de mesura** s'expressa habitualment com un únic **valor mesurat d'una magnitud** i una **incertesa de mesura**. Això es pot interpretar com un 'conjunt de **valors d'una magnitud**', indicant que qualsevol valor, dintre de l'interval definit per la **incertesa de mesura** és un valor possible del **mesurand**. Així es proporciona a l'usuari final suficient informació sobre la fiabilitat del **resultat de mesura** que cal tenir en compte, per exemple, quan es fan comparacions amb un límit determinat. La **incertesa de mesura** i el grau de confiança que té associada són part del **resultat de mesura**. La **incertesa de mesura** pot no ser sempre informada explícitament si es considera que és negligible per a interpretar el resultat, o si no és rellevant en la interpretació o si no és requerida per l'usuari.

Els requisits de la ISO/IEC 17025 (4) són que la informació sobre la **incertesa de mesura** es faci explícita en els informes tan sols quan sigui rellevant per a la validesa o l'aplicació dels resultats de les anàlisis, quan així ho requereixin les instruccions de l'usuari final o quan la **incertesa** afecti el compliment d'un límit d'especificació.

1.16 Valor mesurat d'una magnitud

valor d'una magnitud que representa un **resultat de mesura** (VIM 2.10)

Els **valors mesurats d'una magnitud** són una part essencial del **resultat de mesura**. En els casos més simples, per exemple, quan pesem el pa o unes patates amb una escala de pesos comercial, el **valor mesurat d'una magnitud** és el **resultat de mesura** perquè el **mesurament** consta d'un sol pas i no són necessaris mesuraments o càlculs intermedis. Sovint, però, en ciències analítiques, un **mesurament** implica diferents **magnituds** i **indicacions** replicades. Encara que cada **indicació** proporciona el **valor mesurat d'una magnitud** corresponent, el valor final habitualment es calcula amb el conjunt de valors com una mitjana o una mediana que tindrà freqüentment una **incertesa de mesura** menor que els valors individuals. En molts casos, un **resultat de mesura** requereix més d'un **valor mesurat d'una magnitud**. Per exemple, si el **resultat de mesura** s'expressa en forma de pes en sec, la massa de la mostra després de la dessecació i la fracció de massa de l'anàlit(s) en qüestió són ambdós necessaris.

1.17 Error de mesura

diferència entre el **valor mesurat** d'una **magnitud** i el **valor de referència d'una magnitud** (VIM 2.16)

Cap mesurament és perfecte, l'acció de mesurar ja introdueix canvis en el sistema sotmès a mesurament. És convenient descriure aquest fenomen en termes d'**error de mesura**, que afecta a cada mesurament individual. En principi, l'**error de mesura** és entès com la diferència entre el **valor mesurat d'una magnitud** i el seu **valor de referència [metrològic]**. A la pràctica, per un mesurament individual en una mostra, l'**error de mesura** no es pot conèixer. Això és així perquè, en aquest cas, el **valor de referència [metrològic] d'una magnitud** és el seu **valor veritable**, que és desconegut (VIM 2.11). L'**error de mesura** té dos components: **sistemàtic** (VIM 2.17) i **aleatori** (VIM 2.19), els quals representen respectivament, la variació constant, o previsible, i la variació imprevisible en una sèrie de mesuraments repetits. Amb l'estimació dels components aleatoris i sistemàtics de l'**error de mesura** s'associen paràmetres molt coneguts que descriuen el funcionament dels mètodes (vegeu el capítol 4).

1.18 Indicació

valor subministrat per un **instrument de mesura** o un **sistema de mesura** (VIM 4.1)

Molts **mesuraments** es basen en **indicacions** proporcionades per **instruments de mesura** o **sistemes de mesura**. Una **indicació** (com el senyal d'un instrument o resposta) i el corresponent valor de la **magnitud** que s'està mesurant no són necessàriament valors de **magnituds** de la mateixa naturalesa (VIM 1.2). En molts casos, la **indicació** proporcionada per l'**instrument de mesura** o el **sistema de mesura** serà un valor relacionat amb una **magnitud** diferent de la del **mesurand**. Majoritàriament en les ciències analítiques, els analistes es refien en el **mesurament de magnituds** físiques com la massa de precipitat, el volum de la solució valorant, o l'absorció de radiació a una longitud d'ona determinada. Aquestes **indicacions** es converteixen llavors, mitjançant relacions estequiomètriques o una **corba de calibratge** (VIM 4.31), en una quantitat de substància. És freqüent observar la resposta d'un instrument a una sèrie de solucions de referència i després la resposta a la mostra, i per tant, en aquest context, el terme *resposta d'un instrument* s'utilitza habitualment en lloc d'**indicació**. De forma similar, la **indicació de blanc** (VIM 4.2) es refereix a la resposta de l'instrument a un material on l'analit d'interès és absent (el VIM 3 afirma que "suposadament" està absent).

1.19 Instrument de mesura

dispositiu emprat per fer **mesuraments**, sol o associat a un o diversos dispositius annexes (VIM 3.1)

L'**instrument de mesura** està molt relacionat amb el concepte '**sistema de mesura**'.

1.20 Sistema de mesura

conjunt d'un o més **instruments de mesura** i sovint altres dispositius, incloent qualsevol reactiu i subministrament, acoblats i adaptats per donar informacions destinades a obtenir **valors mesurats** en intervals especificats per a **magnituds** d'una **naturalesa** determinada (VIM 3.2)

En alguns casos, quan l'**instrument de mesura** pot utilitzar-se sol (per exemple, un termòmetre de mercuri), el **sistema de mesura** consisteix en un **instrument de mesura**. Però, en la majoria de casos, el **sistema de mesura** consisteix en diversos **instruments de mesura** i equipament i reactius associats.

El VIM 3 defineix tres tipus d'**instruments de mesura**.

- **instruments de mesura indicadors** (VIM 3.3) que proporcionen una sortida digital en forma de nombre, per exemple, una balança electrònica. La **indicació** pot presentar-se en forma visual o acústica o pot ser tramesa a un altre dispositiu, per exemple, un programari que facilita la integració de dades.
- **instruments de mesura visualitzadors** (VIM 3.4) que són una forma particular d'instruments indicadors i que presenten el **resultat de mesura** en una escala, per exemple, un termòmetre de mercuri o una balança de ressort. Per instruments amb sortides analògiques, la indicació es dona per la posició d'un indicador en la pantalla.
- **mesures materialitzades** (VIM 3.6) intenten reproduir el **valor d'una magnitud** assignat, per exemple, matrassos aforats o **materials de referència certificats** (VIM 5.14).

En el laboratori d'anàlisis, habitualment no es fan les distincions entre aquestes categories d'**instruments de mesura**.

1.21 Comparabilitat metrològica de resultats de mesura

comparabilitat de **resultats de mesura**, per a **magnituds** d'una determinada **naturalesa de magnitud**, que són metrològicament traçables a la mateixa referència (VIM 2.46)

El VIM 3 utilitza la paraula comparabilitat en el sentit de "ser capaç de ser comparat" no en el sentit de "ser similar en quantia". Per tant, per a ser comparables, els **valors d'una magnitud mesurats** o les **incerteses de mesura** no tenen que ser necessàriament del mateix ordre de quantia.

El propòsit d'efectuar **mesuraments** sovint és permetre fer una comparació entre el **resultat de mesura** obtingut i un altre valor d'una magnitud de la mateixa **naturalesa** (VIM 1.2), per exemple, un límit legal o un interval de referència [metrològic]. Els clients poden preguntar per exemple: "La fracció de massa de plom d'aquesta mostra de sòl és major que el límit permès?" o "La fracció de massa de plom en dues mostres de sòl són significativament diferents?" Una pregunta que sorgeix amb freqüència en l'àmbit legal és: "Són diferents els resultats aportats per les dues parts?" A fi de poder contestar aquestes qüestions, els **resultats de mesura** han de ser metrològicament comparables.

Una comparació sols té sentit si els resultats són traçables a una mateixa referència (a poder ser acceptada internacionalment), la qual pot ser, per exemple, el metre o el **valor d'una magnitud d'un material de referència certificat** (VIM 5.14).

El concepte de comparabilitat s'associa amb el concepte de compatibilitat.

1.22 Compatibilitat metrològica de resultats de mesura

propietat d'un conjunt de **resultats de mesura** corresponent a un **mesurand** determinat, tal que, per a qualsevol parell de **resultats de mesura** diferents, el valor absolut de la diferència dels dos valors mesurats és més petit que un múltiple escollit de la **incertesa estàndard** d'aquesta diferència (VIM 2.47)

Perquè un parell de resultats siguin **metrològicament compatibles**, la diferència entre ells ha de ser menor que la **incertesa expandida** (VIM 2.35) de la seva diferència. Coneixent el valor de la **incertesa de mesura** dels **valors d'una magnitud** és possible calcular la diferència permissibile (d) entre dos resultats independents referits al mateix **mesurand**. Una diferència entre x_1 i x_2 més gran que d suggereix una possible fallada del **sistema de mesura**, un canvi en el **mesurand** o que la **incertesa de mesura** d'un amb ambdós resultats s'ha estimat de forma incorrecta.

La **incertesa de mesura estàndard** (VIM 2.30) de la diferència u_d entre dos **resultats de mesura** completament independents i no relacionats x_1 i x_2 (obtinguts per exemple en dos laboratoris diferents o dos parts diferents de la mateixa mostra) la proporciona l'equació següent:

$$u_d = \sqrt{(u_1)^2 + (u_2)^2}$$

on u_1 i u_2 són les **incerteses de mesura estàndard** associades a x_1 i x_2 respectivament. Per tant, per a què dos **resultats de mesura** siguin considerats **metrològicament compatibles**, la diferència d ha de ser menor que ku_d , on k és el **factor de cobertura** (VIM 2.38) adequat per al nivell requerit de confiança.

En un conjunt de resultats més nombrós la **compatibilitat metrològica** no pot determinar-se tan fàcilment. El 'múltiple escollit' de la definició dependrà del nivell de confiança requerit i el nombre de parells de comparacions involucrades.

La correlació entre els mesuraments influeix la **compatibilitat metrològica de resultats de mesura**. La **incertesa de mesura estàndard** de la diferència serà inferior per una correlació positiva i superior per una correlació negativa.

2.0 Traçabilitat metrològica

Aquest capítol tracta de la terminologia relacionada amb la traçabilitat metrològica. Es dóna més informació sobre l'establiment de la traçabilitat dels resultats de mesura en document sobre la traçabilitat en els mesuraments químics d'Eurachem/CITAC (17).

2.1 Traçabilitat metrològica

propietat d'un **resultat de mesura** gràcies a la qual aquest resultat pot ser relacionat amb una referència mitjançant una cadena ininterrompuda i documentada de **calibratges**, que contribueixen a la **incertesa de mesura** (VIM 2.41)

Una gran majoria d'anàlisis impliquen la comparació del resultat del laboratori amb els valors produïts en altres moments i llocs, per exemple, el valor d'un certificat, un límit legal, o un resultat obtingut amb un **procediment de mesura** diferent.

La **traçabilitat metrològica** (traçabilitat) és essencial per a obtenir uns **resultats de mesura** significatius perquè permet demostrar que les comparacions són científicament vàlides. És vàlid comparar la longitud d'un camp de futbol amb la distància entre les faroles del carrer sempre que ambdues s'expressin en metres, la mateixa **unitat de mesura**. Malgrat tot, el fet que els resultats siguin metrològicament traçables no vol dir que siguin adients per al seu ús previst perquè no és segur que la **incertesa de mesura** sigui adequada. Per exemple, el **resultat de mesura** obtingut en pesar una massa de clorur de sodi emprant una balança analítica (de dos dígit) calibrada és **metrològicament traçable** al kilogram. Això pot ser adequat per a preparar les solucions amortidores però pot no ser suficientment exacte per a la preparació de solucions de calibratge per a mesurar concentracions baixes d'ió sodi en l'aigua. A més, per assegurar que els **resultats de mesura** són adients per al seu ús previst, els **procediments de mesura** emprats han de ser validats (vegeu el capítol 4) i cal que estiguin instaurats procediments de control de la qualitat adients.

2.1.1 Punts de referència

D'acord amb el VIM 3 hi ha tres tipus de referència (vegeu la Nota 1 de la definició de la **traçabilitat metrològica**).

- Una **unitat de mesura**, per exemple, mol/L, g, mg/kg, °C, µkat/L, mitjançant la seva materialització pràctica (vegeu la secció 2.1.2).
- Un **procediment de mesura**, que estigui perfectament definit i consensuat a nivell internacional, per exemple, els procediments definits en el **procediment de mesura de referència primari** de la Federació Internacional de Química Clínica i Ciències de Laboratori Clínic (IFCC) per al **mesurament** de la concentració catalítica d'aspartat-aminotransferasa (18) o els procediments definits en la norma ISO per al mesurament de contingut de greix en la llet en pols i productes derivats (19).
- Un **patró de mesura**, per exemple, el SRM[®] 219a, patró de pH de CaCO₃, **material de referència certificat** (VIM 5.14), el qual, quan es prepara d'acord a les instruccions proporcionades en el certificat, té un valor certificat de pH de 12,645 a 20 °C amb una **incertesa de mesura expandida** (VIM 2.35) de 0,011 ($k = 2$).

Per a la majoria de **resultats de mesura** la referència és una **unitat de mesura**, però, en alguns casos, seran necessàries també referències metrològiques addicionals, com

un **procediment de mesura**. En aquests casos, s'utilitzen conjuntament ambdues referències.

La 'cadena ininterrompuda de calibratges' és una **cadena de traçabilitat metrològica** (VIM 2.42). En la Figura 2 es mostra un diagrama de flux de la **traçabilitat metrològica**. S'il·lustra la direcció de la **incertesa de mesura** creixent i la **jerarquia de calibratge** (VIM 2.40). La **jerarquia de calibratge** és una seqüència de **calibratges** des de la referència escollida fins al **sistema de mesura** final on el resultat de cada **calibratge** depèn del resultat del **calibratge** previ. La **cadena de calibratge** es defineix per la **jerarquia de calibratge** escollida.

El resultat ha de ser sempre traçable a un punt de referència adequat i els laboratoris acreditats han de poder demostrar-ho. El laboratori pot traçar les seves pròpies **cadena de calibratge** estudiant la documentació dels procediments d'ús quotidià, l'equipament i els **calibradors**. Exemples de **cadena de calibratge** genèriques es poden trobar en la norma ISO 17511 (13). El document de la Unió Internacional de Química Pura i Aplicada (IUPAC) sobre l'establiment de la traçabilitat conté els set exemples següents il·lustratius de **cadena de traçabilitat** (20):

- la concentració de substància d'un àcid en un material;
- el pH d'una solució;
- la concentració de massa d'etanol en l'alè;
- el quocient d'isòtops d'un element en un material;
- la fracció de massa de glifosat en un producte químic per l'agricultura;
- la concentració de creatinini en el plasma;
- la fracció de massa de proteïna en un cereal;

2.1.2 Materialització pràctica d'una unitat de mesura

En el cas de la **traçabilitat metrològica a una unitat de mesura** (VIM 2.43), la referència és la definició d'una **unitat** mitjançant la seva materialització pràctica. Què vol dir això a la pràctica? La materialització de la definició d'una **unitat** és el procediment mitjançant el qual la definició pot ser usada per a establir el **valor**, i la **incertesa de mesura** associada, d'una **magnitud** de la mateixa **naturalitat** (VIM 1.2) que la **unitat**. La massa i la quantitat de substància són dues magnituds de base (VIM 1.4). Corresponen a les **unitats de base** (VIM 1.10) el kilogram i el mol respectivament. El kilogram es defineix com la massa del prototip internacional del kilogram. La massa de referència del prototip és l'obtinguda després de seguir un **procediment de mesura** ben definit (21). La unitat de mesura, o el seus múltiples, estan incorporats en pesos calibrats. La incorporació (materialització) s'obté mitjançant el **mesurament** emprant un **procediment de mesura de referència primari** i un **sistema de mesura** per a assignar el **valor d'una magnitud** i una **incertesa de mesura**.

El mol es defineix com la quantitat de substància que conté tantes entitats elementals com àtoms hi ha en 0,012 kilograms de carboni 12. Quan s'utilitza el mol, les entitats elementals han de ser especificades i poden ser àtoms, molècules, ions, electrons, altres partícules o grups específics d'aquestes partícules. Freqüentment, la

materialització del mol es fa mitjançant el pes. La quantitat de substància n d'una mostra pura es mesura mitjançant la massa m de la mostra dividida per la massa molar M segons: $n = m/M$. Això tan sols és possible quan l'entitat o entitats químiques, especificades en un **mesurand**, poden definir-se. Si no és així, la quantitat de substància no pot ser mesurada. En aquests casos, poden escollir-se altres **magnituds**, com la massa, on no cal especificar les entitats. Per a informar els **resultats de mesura** en la unitat mol de l'**SI** (VIM 1.16), la incorporació de la definició del mol requeriria un **patró de mesura primari** (VIM 5.4) per a cadascun dels milions de compostos químics. Per a solucionar aquest problema, el Comitè Consultiu per a la Quantitat de Substància (CCQM) ha seleccionat uns **principis de mesura** (VIM 2.4) i uns **mètodes de mesura** (VIM 2.5) que permeten assignar **valors d'una magnitud** en mols, o les seves **unitats derivades** (VIM 1.11), per a les quanties dels materials que es converteixen en aquest moment en calibradors primaris, per exemple, els **materials de referència certificats**.

2.1.3 Manera d'assolir la traçabilitat metrological

Sovint no és senzill assolir i demostrar la **traçabilitat metrological** en els mesuraments. Una raó és que pot obtenir-se el **resultat de mesura** per al mateix **mesurand** de diferents formes. Per exemple, el mesurament de la concentració de coure en una mostra d'aigua pot realitzar-se amb diversos tipus d'espectròmetres, amb o sense digestió, separació i concentració prèvia. A més, la complexitat dels materials fa que sovint sigui necessari un tractament previ i l'aïllament de la mostra, la qual cosa dificulta les comparacions directes entre els **patrons de mesura** i les mostres.

El **patró de mesura secundari** (VIM 5.5) mostrat en l'esquema de la Figura 2 serveix per a calibrar el **sistema de mesura** per un **procediment de mesura de referència**. Aquest **procediment de mesura de referència** és l'utilitzat per a assignar un valor al **calibrador**, per exemple, un **material de referència certificat** usat en el laboratori durant l'anàlisi de mostres del treball quotidià. L'elecció del **calibrador** dependrà del **procediment de mesura** i del propòsit del mesurament. Els analistes han d'avaluar la influència de tot el procés de mesura i mostrar que si cal, en la **traçabilitat metrological** del **resultat de mesura**.

Els fabricants poden oferir diversos materials per a la preparació de **patrons de mesura de treball** (VIM 5.7) per al **calibratge** de **mesuraments** del treball quotidià. Existeixen, per exemple, peces de coure d'una puresa determinada, i solucions amb una concentració de substància i composició de la matriu especificades. La **incertesa** del valor del **calibrador** influeix directament la **incertesa de mesura** del resultat final i aquí hi ha una elecció per part de l'analista.

Pocs patrons assoleixen la qualificació de **patrons de mesura secundaris** i encara hi ha menys **patrons de mesura primaris** (VIM 5.4) i procediments primaris disponibles. Així, encara que la part inferior de la cadena de la Figura 2 pot variar, els mesuraments de la concentració de coure efectuades en diferents laboratoris seran traçables a la referència final via el mateix calibrador o procediment primari. Molts dels mesuraments de la concentració de transferrina en el plasma efectuades en els laboratoris clínics són traçables a la unitat **SI** g/L mitjançant el **material de referència certificat** ERM[®] DA470k/IFCC (22). El laboratori ha d'assegurar la traçabilitat metrological dels passos mostrats en la part inferior de la línia de punts de la Figura 2.

La **traçabilitat metrological** és la propietat d'un resultat. En l'exemple genèric de la Figura 2, el **resultat de mesura** és el **valor d'una magnitud** i la seva **incertesa de mesura**, juntament amb tota la resta de la informació rellevant relacionada amb la mostra.

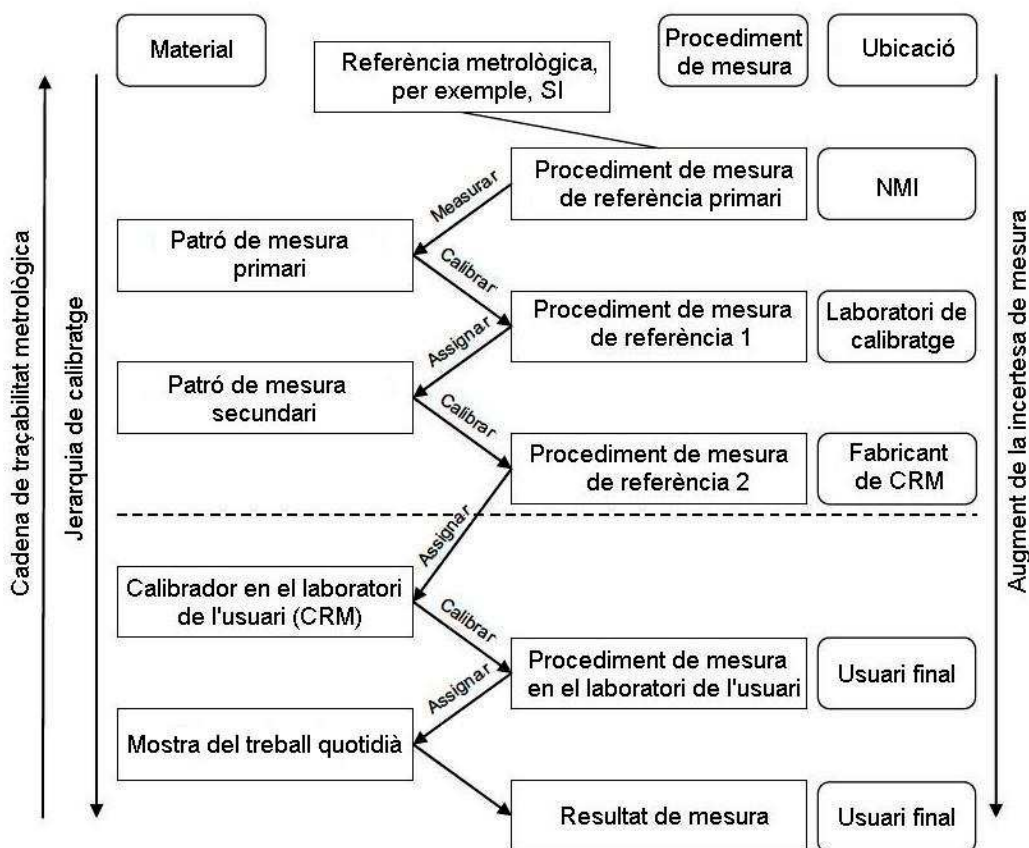


Figura 2 Exemple d'una cadena de traçabilitat genèrica. La cadena de traçabilitat relaciona el resultat de mesura d'una mostra del treball quotidià al punt de referència (aquí l'SI) a través d'una seqüència de calibratges (les fletxes). Les incerteses presents en tots els procediments i calibradors es propaguen al resultat final. Les fletxes de l'esquerra mostren la direcció de la cadena de traçabilitat (amunt) i la direcció de la jerarquia de calibratge (avall). La fletxa de la dreta indica la incertesa de mesura que augmenta des de la referència mètrica al resultat de mesura.

2.1.4 Demostració pràctica de la traçabilitat mètrica

Es poden trobar exemples de la manera d'assolir la **traçabilitat mètrica** en nombroses guies (17, 20, 23). Per a les necessitats quotidianes, la major part de la informació que es necessita per establir i demostrar la **traçabilitat mètrica** es pot trobar al mateix laboratori, com s'indica a continuació.

- La definició del **mesurand**: inclou la magnitud genèrica (per exemple, la concentració de massa), l'analit (per exemple, metilmercuri) i les mostres (per exemple, aigua, productes lactis, ...).
- La descripció del **procediment de mesura**: inclou els detalls de tots els passos, l'equipament i els materials requerits, el **sistema de mesura** i el **model de mesura** (VIM 2.48) mostrant la manera de calcular el resultat.
- La **incertesa objectiu** (VIM 2.34): la **incertesa** màxima que és acceptable. Això depèn del propòsit (l'ús previst) i, de forma ideal, el client ho coneix, o pot remetre's a les especificacions. Per a escollir les referències adequades, cal conèixer la **incertesa objectiu**.

- La **referència**: el punt final de la cadena de traçabilitat (per exemple, la unitat de mesura, un material amb un **valor d'una magnitud** especificat o un **procediment de mesura**).
- La **jerarquia de calibratge** (VIM 2.40): el laboratori pot tenir l'opció d'escollir entre diversos **patrons** de treball, cadascun dels quals té la seva pròpia **cadena de traçabilitat** determinada. Un cop feta l'elecció, la **jerarquia de calibratge** és establerta d'acord amb la documentació del **patró** escollit.
- La demostració de la traçabilitat metrològica: molts mesuraments impliquen múltiples **magnituds d'entrada** (VIM 2.50) i **magnituds d'influència** (VIM 2.52). Cal que totes siguin **traçables metrològicament** de forma que la **jerarquia de calibratge** té una estructura en arbre. La **traçabilitat metrològica** de totes les **magnituds d'entrada** i **magnituds d'influència** ha de ser demostrada pel laboratori mitjançant els **calibratges** documentats. L'esforç fet per establir la **traçabilitat metrològica** per a cada **magnitud** ha de ser proporcional amb la seva contribució relativa en el **resultat de mesura**. Les **correccions** (VIM 2.53) aplicades abans de presentar el **resultat de mesura** també han de ser traçables, per exemple, al corregir els resultats a causa d'un **biaix de mesura** (VIM 2.18).
- La comprovació que les propietats rellevants dels **patrons** —els **valors d'una magnitud**, les **incerteses** i la **traçabilitat metrològica**— són adients per al seu ús i estan completament documentades.

2.1.5 Equipament adequat i grau de control

Coneixent la **incertesa objectiu** (vegeu la secció 2.1.4) l'analista pot seleccionar l'equipament i els **patrons de mesura adequats**. És important identificar les **magnituds d'entrada** i d'**influència** que tenen un efecte significatiu en el **resultat de mesura** de forma que la **incertesa** associada amb el **mesurament** d'aquestes **magnituds** pot ser controlada completament. Per exemple, en mesurar el volum d'un líquid hi ha diverses opcions (proveta graduada, matràs aforat, pipeta, etc.). La **incertesa de mesura** associada amb els volums mesurats utilitzant aquests dispositius és diferent. En preparar un reactiu, on la concentració no sigui crítica per al **resultat de mesura**, la utilització d'una proveta graduada pot ser acceptable. En canvi, la concentració d'una solució de calibratge tindrà una influència directa en el **resultat de mesura**, i es requereix una major exactitud (menor **incertesa de mesura**) en els mesuraments del volum. A més, per a la preparació d'una solució de calibratge es disposa sovint de productes químics de diferent qualitat. Cal seleccionar la qualitat adequada per a cada aplicació en particular. Per exemple, hi ha disponibles dos materials per a la preparació d'una solució de calibratge per mesurar la fracció de massa del pesticida diclordifenildicloretilè (*pp'*-DDE) en greix animal (23):

- un producte comercial amb una puresa declarada expressada com una fracció de massa > 95 %;
- un **material de referència certificat** amb una puresa certificada expressada com una fracció de massa de $(99,6 \pm 0,4)$ %.

La **incertesa de mesura** associada amb la puresa declarada del producte comercial pot ser suficient per a un cribratge per avaluar el grau de contaminació. Però el **material de referència certificat** que té una **incertesa de mesura** menor associada a la puresa declarada, pot ser més adient si la intenció és comprovar que una mostra

específica compleix un límit legal. Tal com s'ha esmentat anteriorment, l'elecció del **calibrador** fixa la **jerarquia de calibratge** i per tant, la **cadena de traçabilitat**.

Com regla d'or, la **incertesa de mesura** pels passos del **procediment de mesura** que tenen un efecte significatiu en el resultat hauria de ser $\leq 1/5$ de la **incertesa objectiu** per al resultat final. Quan es compleix aquesta condició, els passos individuals implicats faran una contribució menyspreable a la **incertesa de mesura** total.

En seleccionar els **patrons de mesura**, cal considerar els certificats de les anàlisis i del calibratge a la llum de les acreditacions o les qualificacions de l'entitat emissora. Els valors lliurats en un certificat d'una entitat no acreditada poden no tenir el grau de **traçabilitat metrològica** que l'usuari final espera.

2.2 Calibratge

operació que, en unes condicions determinades, estableix en una primera etapa una relació entre els **valors**, amb les **incerteses de mesura** associades, obtingudes mitjançant uns **patrons** i les **indicacions** corresponents, amb les seves incerteses associades, i que després utilitza en una segona etapa aquesta informació per establir una relació que permet obtenir un **resultat de mesura** a partir d'una indicació (VIM 2.39)

El **calibratge** en els laboratoris s'associa freqüentment amb el calibratge d'un **instrument de mesura** o d'un **sistema de mesura**. Algunes de les característiques que poden tenir són:

- Incloure la cromatografia o espectrometria.
- Requerir un **calibratge** freqüent (diari, setmanal o mensual).
- Correspondre la **indicació**, és a dir, el senyal de l'instrument o del sistema, a una **magnitud** que no és la que es vol mesurar, per exemple una càrrega elèctrica o una diferència de potencial, en lloc d'una concentració de substància o fracció de massa.

La definició del VIM 3 de **calibratge** consta de dues parts. La Figura 3 mostra la primera part com un **diagrama de calibratge** (VIM 4.30).

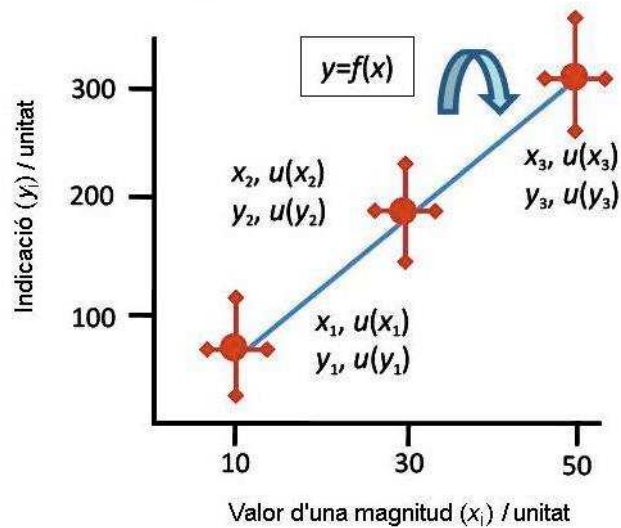


Figura 3 Esquema de la primera part de la definició del calibratge. Les indicacions ("senyals" y_i) dels patrons de mesura (calibradors) amb els valors d'una magnitud x_i donen la relació (la funció) $y = f(x)$. Les fletxes verticals i horitzontals indiquen les incerteses estàndard de la indicació i els valors d'una magnitud respectivament (aquests últims no estan a escala).

En un procés de calibratge, l'analista típicament prepara un conjunt de solucions de calibratge (també conegudes com '**calibradors**', "solucions patró" o '**patrons de mesura de treball**' (VIM 5.7)), és a dir, un conjunt de **patrons de mesura**. Quan es mesuren, donen lloc a una **indicació** ('senyal', 'resposta'). La relació $y = f(X)$ entre la **indicació** i el **valor d'una magnitud** corresponent s'anomena una **corba de calibratge** (VIM 4.31). La **incertesa del calibratge** inclourà les contribucions de la **incertesa dels patrons de mesura**, la variació de les **indicacions** i les limitacions del model matemàtic en l'establiment de la relació $y = f(x)$.

L'analista llavors analitza una mostra desconeguda i utilitza la **indicació** (y_s) per a calcular el **valor d'una magnitud** (x_s) corresponent a partir de la **corba de calibratge** mitjançant la funció $x = f^{-1}(y)$. La segona part de la definició es mostra en el **diagrama de calibratge** de la Figura 4. Si, per exemple, $f(x)$ es defineix com $y = a + b(x)$, on b és el gradient de la corba i a és el punt d'encreuament en l'eix y quan $x = 0$, llavors $f^{-1}(y)$ és $x = (y - a) / b$.

Les **incerteses** de la **indicació**, el **calibratge** i altres **correccions** (VIM 2.53), contribueixen a la **incertesa del resultat de mesura**.

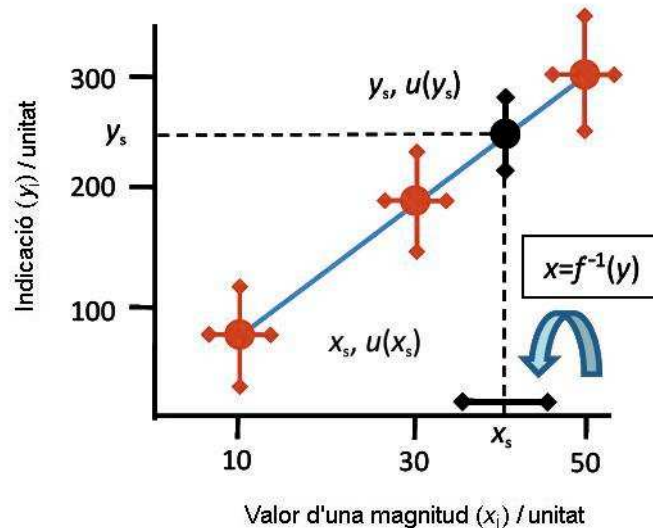


Figura 4 Diagrama de calibratge esquemàtic il·lustrant la segona part de la definició de calibratge. La indicació ("senyal" y_s) d'una mostra correspon al valor d'una magnitud x_s . Les fletxes verticals i horitzontals indiquen la incertesa estàndard de la indicació i del valor d'una magnitud respectivament.

2.3 Deriva instrumental

variació continua o incremental al llarg del temps d'una **indicació**, deguda a variacions en les característiques metrològiques d'un **instrument de mesura** (VIM 4.21)

La **deriva instrumental** és el canvi (tant augment com disminució) gradual i temporal de la **indicació** proporcionada per un instrument. La deriva afecta la **veracitat** dels resultats si els paràmetres de calibratge han canviat des que es va calibrar l'instrument fins que s'analitzen les mostres. El grau de la deriva de la **indicació**, per tant, determina la freqüència del recalibratge de l'instrument. En el laboratori, un 'patró de correcció de la deriva' amb el **valor d'una magnitud** conegut pot ser mesurat de forma regular per a monitoritzar l'estat del **calibratge** d'un instrument i avaluar si és necessari un ajust de la configuració de l'instrument o un recalibratge.

2.4 Patró de mesura

materialització de la definició d'una **magnitud** determinada, amb un **valor** determinat i una **incertesa de mesura** associada, utilitzada com referència (VIM 5.1)

Un laboratori comercial regularment monitoritza la concentració de cadmi en l'aigua potable. La legislació ha especificat que la **magnitud** mesurada hauria de ser la concentració de massa. Per al **calibratge** de l'instrument, el laboratori utilitza un **material de referència certificat** (VIM 5.14) que té, d'acord amb el certificat, un valor de la concentració de massa de cadmi de (1005 ± 3) mg/L. En aquest cas, el **valor d'una magnitud** és 1005 mg/L i el valor de la **incertesa de mesura** és 3 mg/L. El **material de referència certificat** és un exemple d'un **patró de mesura**.

Els **patrons de mesura** s'utilitzen en tots els àmbits científics, Les **mesures materialitzades** (VIM 3.6), per exemple, un matràs aforat i els **materials de referència certificats**, i un **sistema de mesura** poden servir com a **patrons de mesura**. Quan els científics parlen de **calibradors**, simplement es refereixen als **patrons de mesura** emprats en un **calibratge**.

2.4.1 Una jerarquia de patrons de mesura

Per indicar les propietats o usos dels **patrons de mesura** s'utilitzen diversos termes. La Figura 5 mostra la relació entre els tipus de patrons.

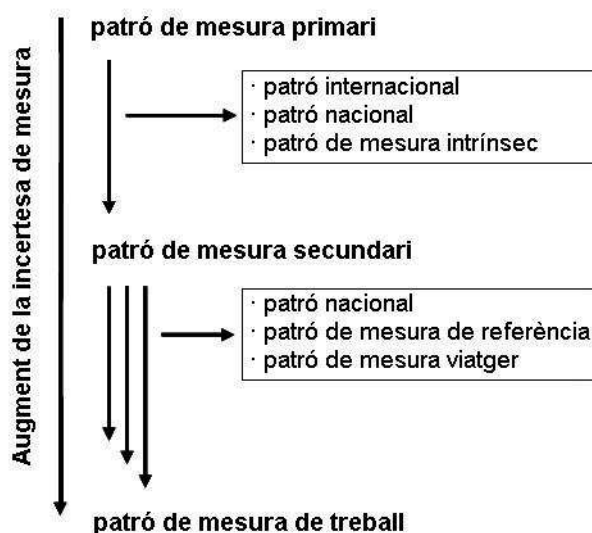


Figura 5 Il·lustració d'una jerarquia de patrons de mesura.

L'Aigua oceànica mitjana normalitzada de Viena (VSMOW2) és un **patró internacional** (VIM 5.2) per als mesuraments de relacions molars diferencials d'isòtops estables. Moltes agències metrològiques tenen un prototip del kilogram que serveix de **patró nacional** (VIM 5.3) per a la massa. El prototip internacional del kilogram és un **patró de mesura primari** (VIM 5.4). D'acord amb el VIM 3, pesant i dissolvent acuradament la glucosa d'una puresa coneguda en un volum conegut, l'analista pot preparar un **patró primari** en forma de solució de concentració coneguda.

Els patrons esmentats anteriorment i els **patrons de mesura secundaris** (VIM 5.5), com també altres **patrons de mesura de referència** (VIM 5.6) són necessaris pels fabricants de **materials de referència** (VIM 5.13), fabricants d'instruments i laboratoris de referència. A més, per les aplicacions quotidianes, els laboratoris poden utilitzar els **patrons de mesura de treball** (VIM 5.7) per comprovar els **sistemes de mesura**.

En la Figura 5 es mostren dos altres **patrons de mesura**. Un **patró de mesura intrínsec** (VIM 5.10) és un **patró de mesura** basat en una propietat física intrínseca. Per exemple, una cèl·lula de punt triple de l'aigua és un **patró intrínsec** de la temperatura termodinàmica. Un **patró de mesura viatger** (VIM 5.8) és simplement un patró de mesura destinat a ser transportat a diferents llocs.

2.5 Calibrador

patró de mesura emprat en calibratges (VIM 5.12)

Els analistes freqüentment utilitzen el terme **calibrador** o patró per referir-se als **patrons de mesura** emprats en el **calibratge**. Molts **mesuraments** es fan emprant

instruments de mesura i sistemes de mesura que requereixen regularment un **calibratge**. Una part inherent a la feina diària de l'analista és, per tant, la preparació o manteniment d'aquest tipus de **patró de mesura**.

Els **patrons de mesura** es fabriquen i s'utilitzen per diferents propòsits. Hi ha diversos documents que proporcionen guies per escollir els **patrons de mesura** adequats, per exemple, la referència 24. No tots els materials descrits pels subministradors i fabricants com **patrons de mesura** poden utilitzar-se per un **calibratge**. L'usuari ha d'actuar amb cautela en l'adquisició de patrons perquè el fabricant pot no interpretar els requisits de la mateixa manera que el VIM 3.

Molts **sistemes de mesura** d'ús quotidià estan dissenyats per processar mostres sense separació o concentració prèvia de l'analit. En aquests casos, també és necessari demostrar que el **calibrador** es comporta de la mateixa manera que les mostres ordinàries. Això es fa quan el fabricant o l'usuari investiguen la **commutabilitat d'un material de referència** (vegeu la secció 2.6).

A continuació es donen diversos exemples de materials freqüentment utilitzats pels analistes en realitzar un **calibratge**.

- Materials produïts pels fabricants i destinats al **calibratge** o **verificació** d'un **sistema de mesura** comercial, per exemple, un **patró de mesura de treball** (VIM 5.7) amb el **valor d'una magnitud** i la **incertesa de mesura** assignats per a la concentració de glucosa en el plasma humà, subministrats juntament a un dispositiu de diagnòstic *in vitro*.
- **Materials de referència** (VIM 5.13) i **materials de referència certificats** (VIM 5.14).
- Materials produïts per entitats qualificades, per exemple, un catàleg nacional o internacional, i destinats a ser usats en uns àmbits específics.
- Materials produïts i especificats pel laboratori propi, per exemple, en absència de productes comercials.

A la pràctica, els materials utilitzats com a **calibradors** han de tenir una declaració de la **incertesa de mesura** i la **traçabilitat metrològica**.

2.5.1 Comprovació de l'ús previst

El contingut i disposició de la documentació subministrada amb els **materials de referència** (VIM 5.13) mostren molta varietat. Els títols poden adaptar-se als requisits d'un sector particular. No és obvi sempre per l'usuari si el material pot emprar-se per al **calibratge**.

Una descripció de l'ús previst és una part essencial del certificat d'un **material de referència certificat** (25). El propòsit principal pel que un fabricant lliura un **material de referència certificat** ha de ser especificat. Molts materials no són descrits com **materials de referència certificats** però són adients com a **calibradors**. Cal comprovar la documentació i les necessitats pròpies, per exemple, en el cas dels laboratoris clínics, la Directiva 98/79 sobre dispositius sanitaris per al diagnòstic *in vitro* (14).

Alguns materials podrien servir molt bé com a **calibradors** però la intenció del fabricant del material o del sistema de mesura és una altra, per exemple, a causa de

restriccions legals. Per exemple, un fabricant d'un **sistema de mesura** només es responsabilitzarà si s'utilitza el **calibrador** prescrit. El laboratori pot, però, desitjar comprovar els resultats emprant altres **patrons de mesura**, i per tant, buscar per exemple, un control de la veracitat per comprovar el **biaix de mesura** (VIM 2.18) durant la **verificació**.

A continuació s'indiquen tres exemples de declaracions de certificats, indicant el seu ús previst.

- "L'ús principal d'aquest material és avaluar el calibratge dels densitòmetres automàtics emprats en la indústria per valorar el contingut alcohòlic..."
- "El material està destinat principalment per calibrar patrons de proteïnes basats en sèrum i materials de control d'organitzacions que ofereixen aquests productes per a la quantificació immunoquímica de la proteïna C reactiva."
- "El material està destinat principalment al control del funcionament del procediment de referència de la IFCC... Quan el material s'utilitza com a calibrador en un sistema de mesura particular, s'ha de verificar la commutabilitat."

2.6 Commutabilitat d'un material de referència

propietat d'un **material de referència** expressada per la proximitat de l'acord entre els **resultats de mesura** obtinguts per a una **magnitud** [individual] determinada d'aquest material utilitzant dos **procediments de mesura** determinats, per una part, i la relació entre resultats de mesura per a altres materials determinats, per l'altra (VIM 5.15)

Les paraules de la definició són una mica diferents de les que apareixen en algunes normes ISO i guies, però el principi és el mateix. Tal com s'ha esmentat en la secció 2.5, és important comprovar que el **material de referència** (VIM 5.13) escollit com a calibrador es comporta de la mateixa manera que les mostres. Això s'anomena **commutabilitat d'un material de referència**. La commutabilitat és especialment preocupant quan els mètodes són molt sensibles a la matriu de la mostra o la 'forma física' de l'analit d'interès.

En aquests casos, el **calibratge** amb materials molt similars és essencial per a obtenir uns **resultats de mesura** exactes. La **commutabilitat de materials de referència** també és important quan els **materials de referència** disponibles no simulen la matriu de la mostra i el **procediment de mesura** no pot ser modificat per l'analista. Els laboratoris clínics poden trobar-se amb aquest problema quan utilitzen analitzadors amb els **calibradors** subministrats pel fabricant.

Els "altres materials determinats" esmentats en la definició són habitualment mostres analitzades en el treball quotidià del laboratori.

El concepte de commutabilitat es descriu clarament en forma de diagrama en la Figura 6. La Figura 6(a) il·lustra un cas on el **material de referència** M1 és commutable mentre que en la Figura 6(b) el **material de referència** M2 no és commutable. M1, M2 i S1 representen la **indicació** pels **materials de referència** M1 i M2 i la mostra S1 respectivament. La **indicació** pot ser el senyal d'un instrument o el **valor d'una magnitud** particular.

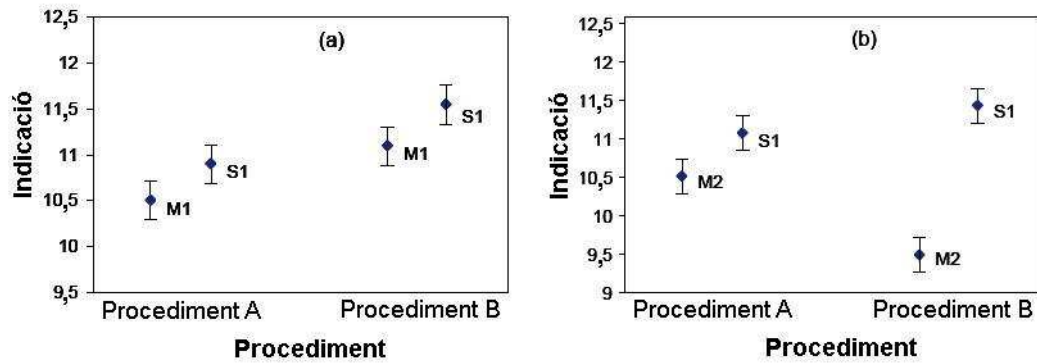


Figura 6 Esquema per il·lustrar la commutabilitat d'un material de referència, mostrant els resultats de mesura i els seus intervals de confiança. En el cas (a) el material de referència es considera commutable —la relació entre la indicació obtinguda amb el material de referència (M1) i l'obtinguda amb la mostra (S1) és independent del procediment de mesura—. En el cas (b), el material de referència no és commutable —la relació entre la indicació obtinguda amb el material de referència (M2) i la indicació amb la mostra (S1) és diferent en els dos procediments de mesura.

3.0 Incertesa de mesura

Aquest capítol tracta de la terminologia relacionada amb la incertesa de mesura. La Guia ISO/IEC 98-3, Guia per a l'expressió de la incertesa de mesura (GUM), descriu els principis de l'avaluació de la incertesa (26). Es pot trobar més informació sobre l'avaluació de la incertesa de mesura en la guia per la quantificació de la incertesa de mesura d'Eurachem/CITAC (27).

3.1 Incertesa de mesura

paràmetre no negatiu que caracteritza la dispersió dels **valors** atribuïts a un **mesurand** a partir de les informacions utilitzades (VIM 2.26)

La **incertesa de mesura** aporta una indicació quantitativa de la qualitat del **resultat de mesura**.

La definició reflecteix el fet que els paràmetres emprats per a descriure la dispersió de les distribucions, per exemple, les desviacions estàndard, són habitualment positives. L'expressió "a partir de les informacions utilitzades" explica perquè és necessari declarar què s'ha inclòs en l'estimació de la **incertesa de mesura**. Això no vol dir que podem escollir què incloure i què no. Hi ha diverses aproximacions per avaluar la **incertesa de mesura** en la literatura (27, 28, 29).

Els mesuraments es componen de diversos passos i requereixen un equipament divers. Per exemple, el càlcul del **resultat de mesura** pot implicar les concentracions de reactius i els valors en els **instruments de mesura**, **calibradors** i **materials de referència** (VIM 5.13). Tots aquests valors tenen una **incertesa** pròpia i totes aquestes **incerteses** faran que el resultat calculat sigui també incert. Les propietats no conegudes del tot de la mateixa mostra, com ara les interferències, els efectes matriu i els efectes en la recuperació de l'analit, així com les operacions manuals realitzades també contribueixen a la **incertesa de mesura**. Per a un resultat calculat no hi ha un sinó tot un ventall de **valors veritables d'una magnitud** (VIM 2.11) que podrien raonablement donar lloc al **valor mesurat d'una magnitud**. La **incertesa de mesura**, com la defineix el VIM 3, és un paràmetre, com la desviació estàndard o l'interval de confiança, que descriu la dispersió d'aquests possibles valors.

El **resultat de mesura** consisteix en dues parts quantitatives. En primer lloc s'indica el **valor mesurat d'una magnitud**, sovint una mitjana o mediana dels mesuraments individuals. En segon lloc s'expressa la **incertesa de mesura**. Si s'inclou la **incertesa** a l'informar el resultat, es pot presentar en el format (valor \pm incertesa) seguit de les unitats. Per exemple, $(5,5 \pm 0,5)$ mL correspon a l'interval $(5,0 - 6,0)$ mL (vegeu la Figura 7). S'interpreta que la **incertesa** proporciona un interval dintre el qual es trobarà el valor del **mesurand**. La incertesa s'informa habitualment com **incertesa expandida** (VIM 2.35) (vegeu la secció 3.1.1).

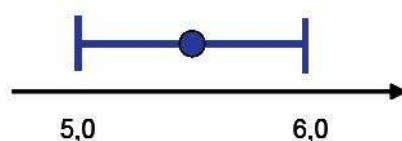


Figura 7 Il·lustració del resultat $(5,5 \pm 0,5)$ mL.

3.1.1 Expressió de la incertesa

Les estimacions de la **incertesa de mesura** poden expressar-se de moltes formes, per exemple, com una desviació estàndard o un interval de confiança. Malgrat això, per poder combinar aquestes estimacions, cal que tinguin la mateixa expressió, i alguna conversió podria ser necessària. D'acord amb les guies de la ISO, les estimacions de la incertesa haurien d'expressar-se com a **incerteses estàndard** (VIM 2.30) (vegeu a continuació) abans de combinar-les (26).

En els certificats d'anàlisis, els informes de resultats, etc, la lletra [en cursiva] u indica la **incertesa**. Tot i així, hi ha diversos graus d'**incertesa**:

$u(x_i)$: la **incertesa estàndard** (VIM 2.30) per a la quantitat x_i és una **incertesa** expressada com a desviació estàndard.

$u_c(y)$: la **incertesa estàndard combinada** (VIM 2.31) per al **mesurand** és una combinació matemàtica d'**incerteses estàndard** individuals.

U : la **incertesa expandida** (VIM 2.35) és la informació que habitualment el laboratori lliura a l'usuari. La **incertesa expandida** permet estimar un interval dins del qual es trobarà el valor del **mesurand** amb el major grau de confiança. El valor d' U s'obté multiplicant la **incertesa estàndard combinada** $u_c(y)$ per un **factor de cobertura** (VIM 2.38) k , és a dir, $U = ku_c$. L'elecció del factor k es basa en el nivell de confiança desitjat.

Es dedueix que $u(x_i) < u_c(y) < U$. Aquestes **incerteses** sovint s'expressen en relació al valor, per exemple, com una **incertesa estàndard relativa** (VIM 2.32).

3.1.2 Estimació de la incertesa

El funcionament conjunt d'un **procediment de mesura** s'estudia durant el seu desenvolupament i la seva **validació** (vegeu el capítol 4). Les fonts individuals d'**incertesa** s'identifiquen durant aquests processos i s'estudien en detall si es pensa que són significatives en relació amb els requisits globals. El laboratori busca eliminar les fonts d'**incertesa** significativa fins que el **procediment de mesura** es considera adequat per al seu ús. Per tant el laboratori hauria de conèixer la **incertesa de mesura** màxima que pot ser acceptada per l'usuari per a una aplicació específica. Això s'anomena **incertesa objectiu** (VIM 2.34). Per exemple, la legislació d'Estats Units en relació al control oficial per monitoritzar l'estat de l'aigua requereix que els laboratoris que realitzen els mesuraments utilitzin **procediments de mesura** capaços de proporcionar **resultats** amb una **incertesa de mesura** del 50 % o inferior ($k = 2$) estimada segons els estàndards de qualitat ambiental (30). Per exemple, l'estàndard de qualitat ambiental per al plom en les aigües superficials és 7,2 µg/L, per tant la **incertesa objectiu** és 3,6 µg/L (31).

Durant la **validació** o **verificació** d'un **procediment de mesura** la **precisió de mesura** global i la **incertesa del biaix de mesura** (VIM 2.18) s'estimen com a variàncies. En molts casos, la combinació d'aquests dos components de la **incertesa**, emprant la llei de la propagació de la incertesa, dona una estimació raonable de la **incertesa estàndard combinada** dels resultats obtinguts utilitzant el **procediment de mesura**. Com la **incertesa de mesura** pot ser estimada de maneres diferents, el valor resultant ha d'acompanyar-se d'una explicació, o una referència a la informació disponible, sobre la manera en què s'ha estimat la incertesa. L'usuari final pot aleshores interpretar la **incertesa** (vegeu també la secció 3.2).

El grau mínim d'**incertesa** associada a un **resultat de mesura** està implícit en la definició del **mesurand (incertesa definicional, VIM 2.27)**. Per exemple, el **mesurand** "volum d'un líquid contingut en un matràs aforat" té una **incertesa definicional** major que el **mesurand** "volum d'aigua continguda en un matràs aforat a 20 °C". En el primer cas no s'especifiquen ni la naturalesa del líquid ni la seva temperatura. La **incertesa definicional** depèn de l'habilitat de l'analista per definir el **mesurand** adequadament. Per més esforç que es posi en el **mesurament**, la **incertesa definicional** no pot ser reduïda fins que s'obtingui una definició del **mesurand** nova i més detallada. Per exemple, la **incertesa definicional** associada amb el **mesurament** de la quantitat de proteïna en una mostra de llet serà major que la **incertesa definicional** associada amb la distribució de les fraccions de les proteïnes en la mostra. És convenient definir el **mesurand** de forma que la **incertesa definicional** sigui negligible per al propòsit del mesurament.

3.2 Compilació de la incertesa

formulació de la **incertesa de mesura** i dels components d'aquesta incertesa de mesura, així com de llur càlcul i llur combinació (VIM 2.33)

Totes les fonts d'**incertesa de mesura** han de ser estimades i la informació ha de ser recollida en una **compilació de la incertesa**. La paraula compilació no fa referència a un límit màxim de la **incertesa de mesura**, sinó que és una declaració de les fonts d'**incertesa** i els seus valors. La compilació ha d'incloure també el **model de mesura** (VIM 2.48) i el tipus d'estimació de la **incertesa**, per exemple, dient si una contribució a la **incertesa** es basa en l'anàlisi estadística dels **valors d'una magnitud** obtinguts en condicions definides, és a dir, **estimació de tipus A de la incertesa de mesura** (VIM 2.28) o per altres mitjans, és a dir, **estimació de tipus B de la incertesa de mesura** (VIM 2.29). Un exemple d'**estimació de tipus A de la incertesa de mesura** és la desviació estàndard de la mitjana [o error estàndard de la mitjana] dels resultats de deu **mesuraments** repetits efectuats sota **condicions de repetibilitat** (VIM 2.20). Un valor de la **incertesa** obtingut del certificat d'un **material de referència** (VIM 5.13) és un exemple de l'**estimació de tipus B de la incertesa de mesura**. La **compilació de la incertesa** ha d'incloure també la funció de densitat de probabilitat i graus de llibertat de cada contribució a la **incertesa**, i el **factor de cobertura** (VIM 2.38) utilitzat per calcular la **incertesa expandida** (VIM 2.35).

En la Taula 2 es mostra un exemple de **compilació de la incertesa** per la concentració de massa d'un patró per al calibratge del cadmi. Està basat en un exemple de la guia d'Eurachem/CITAC (27). La concentració de massa de cadmi, ρ_{Cd} (mg/L), ve determinada per:

$$\rho_{Cd} = (1000 \cdot m \cdot P) / V$$

on m és la massa en mg del cadmi, P la puresa del cadmi i V el volum del matràs, en mL. Cadascun d'aquests introdueix una **incertesa** en la concentració calculada de la solució, com es mostra en la **compilació de la incertesa** de la Taula 2. La **incertesa** de la massa s'obté a partir del certificat de calibratge proporcionat pel fabricant de la balança i les seves recomanacions en l'estimació de la **incertesa**. La puresa del metall s'obté del certificat del **material de referència certificat** (VIM 5.14) i es converteix en una **incertesa estàndard** (VIM 2.30) assumint una distribució rectangular. La **incertesa** del volum del matràs consta de tres components: **calibratge** (u_{cal}), **repetibilitat de mesura** (VIM 2.21) en omplir el matràs (u_{rep}) i la diferència entre la temperatura a la qual es va calibrar i la temperatura en la qual s'usa el matràs (u_{temp}).

Taula 2 Compilació de la incertesa per la concentració de massa d'un patró de calibratge del cadmi. Els valors es basen en la guia d'Eurachem/CITAC (27). La incertesa estàndard de ρ_{Cd} es va calcular combinant les incerteses estàndard relatives i multiplicant llavors pel valor de ρ_{Cd} .

Magnitud	Valor	Incertesa estàndard	Unitats	Incertesa estàndard relativa $u(x)/u$	Graus de llibertat	Tipus d'estimació	Distribució
m	100,28	0,050	mg	0,00050	50	B	normal
P	0,9999	$5,8 \times 10^{-5}$	fracció de massa	$5,8 \times 10^{-5}$	∞	B	rectangular
V	100,00	0,066	mL	0,00066	1100	Contribucions més avall*	
ρ_{Cd}	1002,70	0,84	mg L ⁻¹	0,00083	340		
Incertesa expandida $k=2$		1,7	mg L ⁻¹				
*Contribucions de volum		Incertesa estàndard	Unitats		Graus de llibertat	Tipus d'estimació	Distribució
	U_{cal}	0,041	mL		∞	B	triangular
	U_{tem}	0,049	mL		∞	B	rectangular
	U_{rep}^p	0,020	mL		9	A	normal
Volum, incertesa estàndard combinada		0,066	mL		1100		

4.0 Validació i funcionament d'un mètode

Aquest capítol descriu la terminologia relacionada amb la validació i funcionament d'un mètode. Es pot trobar més informació sobre la validació d'un mètode en la guia de l'Eurachem sobre l'ús adequat dels mètodes de mesura (32)

4.1 Verificació

provisió de proves objectives que demostrin que una entitat donada satisfà uns requisits determinats (VIM 2.44)

La **verificació** està molt relacionada amb la **validació**.

4.2 Validació

verificació en la qual els requisits especificats són adequats per a un ús determinat (VIM 2.45)

Per il·lustrar aquests dos conceptes, es pot considerar l'exemple d'un laboratori que adquireix un instrument. Després de la instal·lació de l'instrument al laboratori, l'analista planifica una sèrie d'experiments per comprovar que el funcionament de l'instrument compleix les especificacions del fabricant. Aquest procés s'anomena **verificació**, i l'analista obtindrà una prova objectiva (dades experimentals) que demostra que l'instrument compleix les especificacions del fabricant. Un cop es confirma que el funcionament de l'instrument és satisfactori, serà utilitzat formant part d'un **mètode de mesura** concret. Els criteris de funcionament del procediment han estat establerts pel laboratori i acordats amb l'usuari per a l'ús previst. L'analista prepara uns altres experiments per establir que el funcionament del **procediment de mesura** compleix amb els requisits de l'usuari. Aquest procés s'anomena **validació**, i l'analista obtindrà dades per demostrar que el funcionament del **procediment de mesura** és adequat per l'ús previst per l'usuari.

En el VIM 3, la **validació** és la **verificació** o comprovació que una "entitat donada", per exemple un **procediment de mesura** o un **instrument de mesura**, és adequada per l'ús previst. Això s'avalua determinant si els "requisits determinats" —criteris de funcionament com ara els relacionats amb l'**interval de mesura**, la **selectivitat**, la **veracitat**, la **precisió** i la **incertesa de mesura**— es compleixen.

La **verificació** implica dissenyar un conjunt d'experiments que produeixen valors pels paràmetres de funcionament, és a dir, "proves objectives". Els valors obtinguts han de complir els requisits establerts per als resultats de mesura.

Cal notar que aquestes definicions són en essència equivalents a la definició de **validació** usada en la ISO/IEC 17025 (4). El terme *verificació* va ser prèviament emprat per a un estudi menys detallat on el laboratori demostrava que podia assolir el funcionament d'un procediment ja validat, per exemple un procediment d'una norma ISO. Això podria estar en la línia de la definició actual de la **verificació** del VIM 3. Per a una determinada entitat (un procediment de la norma ISO) s'obtenen proves que demostrin que en un laboratori, el personal que utilitza el procediment és capaç d'assolir els criteris de funcionament especificats per al procediment.

Les següents seccions descriuen els paràmetres de funcionament que s'estudien habitualment durant la **verificació/validació**.

4.3 Interval de mesura

conjunt de **valors de magnituds** d'una mateixa **naturalesa de magnitud** que un **instrument de mesura** o un **sistema de mesura** determinat pot mesurar amb una **incertesa instrumental de mesura** donada, en condicions determinades (VIM 4.7)

En l'**interval de mesura**, les **magnituds** (per exemple, la concentració de massa) poden ser mesurades amb una **incertesa** especificada utilitzant un **procediment de mesura** determinat. Les altres expressions usades habitualment per aquest concepte són: *rang de treball*, *rang de mesura* i *rang* (ISO/IEC 17025). La utilització habitual de *rang de mesura* per l'**interval de mesura** és reconegut en la Nota 1 de la definició del VIM. Però cal notar que en el VIM 3, el terme *interval* designa una sèrie de nombres definits pels seus valors extrems mentre que el terme *rang* o *rang de l'interval* es refereix a la diferència entre els valors màxims i mínims d'un interval. Seguint aquests convenis, en l'exemple mostrat en la Figura 8, l'**interval de mesura** és de 0,3 mg/L a 0,9 mg/L, expressat com [0,3; 0,9] mg/L, i el rang és 0,6 mg/L.

El límit inferior de l'**interval de mesura** s'acostuma a considerar el límit de quantificació (LOQ), un concepte no definit en el VIM 3. El límit superior es determina habitualment a causa del canvi inacceptable de la **incertesa de mesura** o de la **sensibilitat** d'un sistema de mesura (VIM 4,12). La Figura 8 il·lustra la relació entre alguns dels termes clau relacionats amb l'**interval de mesura**. El **límit de detecció** (LOD) està per sota el límit de quantificació. La **sensibilitat d'un sistema de mesura** ve determinada, en el cas d'una relació lineal, pel pendent de la **corba de calibratge** (VIM 4.31).

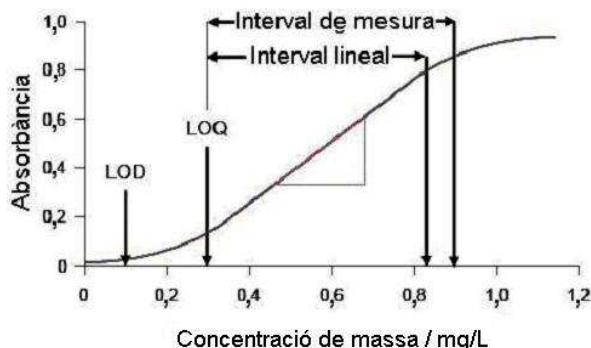


Figura 8 Un diagrama de calibratge mostrant l'absorbància enfront de la concentració de massa, on s'indica l'interval de mesura, l'interval lineal, el límit de quantificació i el límit de detecció. El triangle il·lustra el càlcul de la sensibilitat o pendent de la corba de calibratge (Δ indicació/ Δ magnitud = Δ absorbància/ Δ concentració de massa).

4.4 Límit de detecció

El VIM defineix el límit de detecció en termes d'un **valor mesurat**.

valor mesurat obtingut mitjançant un **procediment de mesura** determinat, per al qual la probabilitat de declarar falsament l'absència d'un component en un material és β , donada la probabilitat α de declarar falsament la seva presència (VIM 4.18)

Això no està en concordança amb les definicions de la IUPAC (i altres) actualment emprades en química analítica, les quals es refereixen al **valor veritable d'una magnitud** (VIM 2.11) i no a un **valor mesurat**. No queda clar si la diferència és intencionada i, si és així, com pot implementar-se. La descripció que es fa a continuació, per tant, segueix les recomanacions de la IUPAC per establir la capacitat de detecció dels procediments de mesura (33).

A molts analistes els resultarà familiar el càlcul del **límit de detecció** d'un **procediment de mesura** multiplicant una desviació estàndard, s , obtinguda dels valors mesurats obtinguts per mesuraments repetits d'un blanc o una mostra amb molt poca concentració de l'analit, per un factor adequat (típicament entre 3 i 5). El factor multiplicador es basa en un raonament estadístic. El text següent explica el motiu de fons del factor de 3,3 habitualment usat.

Aquesta secció tracta del límit de detecció en termes de concentració, però també es pot aplicar a altres **magnituds**, per exemple, la fracció de massa. L'objectiu de determinar el límit de detecció és establir la concentració més baixa de l'analit present que es pot detectar en una mostra, mitjançant un **procediment de mesura**, amb un nivell de confiança especificat. És un procés que consta de dos passos. Primer s'estableix un *valor crític*. Aquest valor s'estableix de manera que la probabilitat d'obtenir un **resultat de mesura** que excedeixi el valor crític no sigui més gran que α , si la mostra en realitat no conté l'analit. El valor crític estableix un criteri per declarar que una mostra és "positiva". S'utilitza habitualment una probabilitat $\alpha = 0,05$ per trobar un "positiu fals". Això porta a un valor crític aproximadament igual a $1,65 s$ (on s és la desviació estàndard d'un gran nombre de valors mesurats obtinguts per mesuraments repetits d'un blanc o una mostra que conté una concentració molt baixa d'analit, i $1,65$ és el valor de la t de Student unilateral per infinits graus de llibertat a un nivell de confiança, $\alpha = 0,05$). El valor crític s'indica en l'eix vertical de la Figura 9 per emfatitzar que és un **valor mesurat**. El valor crític s'expressa de forma més convenient en termes de concentració, encara que, en principi, pot ser qualsevol observació, com una àrea de pic. Tot resultat que sobrepassa el valor crític es considera positiu.

Malgrat això, si el **valor veritable** de la concentració en una mostra fos exactament igual al valor crític (expressat en concentració), aproximadament la meitat dels **resultats de mesura** estaria per sota d'aquest valor, amb un 50 % de "negatius falsos". Això s'il·lustra en la distribució mostrada amb la línia trencada de la Figura 9. Una taxa de "negatius falsos" del 50 % és òbviament massa alta a la pràctica. El procediment no proporciona resultats fiables per sobre del valor crític si el **valor veritable** de la concentració és igual al valor crític. El límit de detecció intenta representar la veritable concentració en la qual la taxa de "negatius falsos" és acceptable donat el valor crític. Principalment per raons històriques, la probabilitat de trobar un "negatiu fals", β , habitualment s'igualava a la probabilitat de trobar un "positiu fals" (la IUPAC recomana valors per defecte de $\alpha = \beta = 0,05$). Usant $\alpha = \beta = 0,05$, el límit de detecció ha de ser $1,65 s$ per sobre el valor crític especificat. Això s'il·lustra per la distribució ombrejada de l'eix horitzontal de la Figura 9. El factor per calcular el límit de detecció amb $\alpha = \beta = 0,05$ és $1,65 + 1,65 = 3,30$. Es basa en diverses aproximacions descrites en la literatura (33).

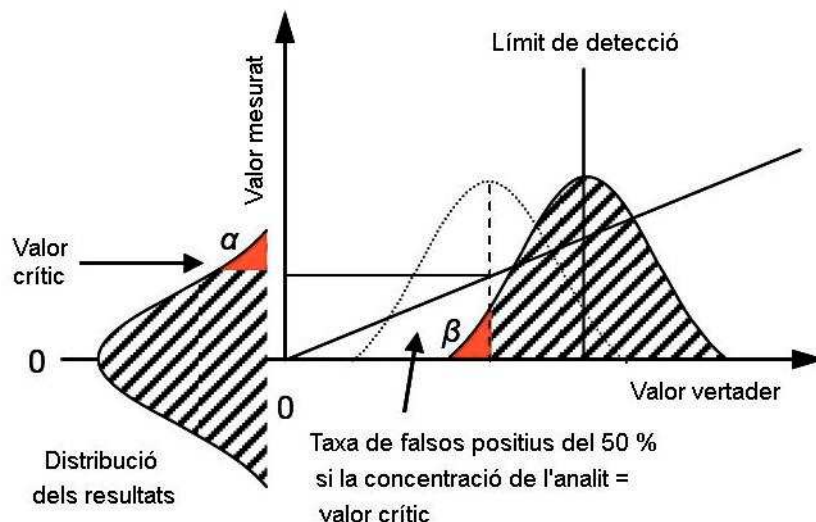


Figura 9 Il·lustració de la base estadística dels càlculs del límit de detecció.

4.5 Selectivitat d'un sistema de mesura

propietat d'un **sistema de mesura**, quan es fa servir un **procediment de mesura** determinat, gràcies a la qual el sistema subministra **valors mesurats**, per a un o més **mesurands**, de manera que els valors de cada mesurand són independents d'altres mesurands o altres **magnituds** del fenomen, el cos o la substància que s'investiga (VIM 4.13)

La definició de la **selectivitat d'un sistema de mesura** del VIM és coherent amb la definició més familiar proposada per la IUPAC: "capacitat del mètode per mesurar determinats analits en mescles o matrius sense interferències d'altres components amb comportament similar" (34). Per exemple, la cromatografia de gasos amb espectrometria de masses (GC-MS) seria considerat un mètode més selectiu que la cromatografia de gasos amb detector d'ionització de flama (GC-FID), perquè l'espectròmetre de masses proporciona una informació addicional que ajuda en la confirmació de la identificació. L'ús del terme *especificitat* no està recomanat per la IUPAC i no està definit en el VIM.

4.6 Veracitat de mesura

concordança entre la mitjana d'un nombre infinit de **valors mesurats** repetits i un **valor de referència [metrològic] d'una magnitud** (VIM 2.14)

La **veracitat de mesura** expressa la hipotètica capacitat d'un **procediment de mesura** per proporcionar resultats prop dels **valors de referència [metrològics] d'una magnitud** esperats, tals com el valor d'un **material de referència certificat** (VIM 5.14). La **veracitat** no és una **magnitud** i, per tant, no pot expressar-se numèricament. Malgrat això, la **veracitat** està inversament relacionada amb l'**error sistemàtic** (VIM 2.17) que pot ser estimat com un **biaix de mesura** (VIM 2.18). Un exemple de l'estimació del biaix com la diferència entre el valor mitjà de diversos **resultats de mesura** i el **valor de referència [metrològic] d'una magnitud** es mostra en la Figura 10. El **biaix de mesura** també pot ser informat com el quocient dels **valors mesurats** i els **valors de referència [metrològics] d'una magnitud**.

Si s'escau, l'efecte dels **errors sistemàtics** en els **resultats de mesura** pot eliminar-se introduint una **correcció** (VIM 2.53) basada en el **biaix de mesura** estimat. Per exemple, la lectura d'un termòmetre digital pot ser corregit en base al **biaix de mesura** observat durant un **calibratge**. Però qualsevol factor usat per realitzar una **correcció** també tindrà una **incertesa** associada.

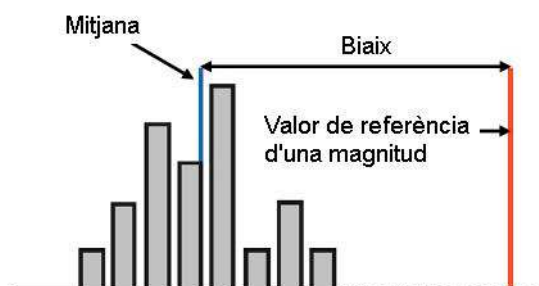


Figura 10 Il·lustració esquemàtica de l'estimació del biaix de mesura. La mitjana de diversos resultats de mesura es compara amb el valor de referència [metrològic] d'una magnitud (cal notar que la incertesa de mesura del valor de referència [metrològic] no està indicada).

Un **biaix de mesura** pot ser degut a un **calibratge** incorrecte per exemple, o a una manca de **selectivitat** (vegeu la secció 4.5).

Una estimació del **biaix de mesura** dels **resultats de mesura** produïts per un laboratori pot ser obtinguda mesurant el **valor d'una magnitud** d'un o més **materials de referència** (VIM 5.13) diverses vegades sota **condicions de repetibilitat** (VIM 2.20) o **condicions de precisió intermèdia** (VIM 2.22), i calculant la mitjana. L'estimació del **biaix de mesura** és, llavors, la diferència entre la mitjana obtinguda i el **valor de referència [metrològic] d'una magnitud**. Cal notar que hi haurà una **incertesa de mesura** associada amb el valor del biaix degut a les incerteses de la mitjana i el **valor de referència [metrològic] d'una magnitud**.

Per exemple, el valor de la mitjana de la fracció de massa de CaO en un **material de referència certificat** de ciment calculat a partir de deu **resultats de mesura** obtinguts al llarg d'un període de sis mesos mitjançant espectrometria de fluorescència (XRF) és 63,53 % amb una desviació estàndard de la mitjana [o error estàndard de la mitjana] de 0,1 %. El **valor d'una magnitud** certificat és 63,23 % amb una **incertesa expandida** (VIM 2.35) de 0,21 % ($k = 2$). El **biaix de mesura** sota **condicions de precisió intermèdies** emprant aquest **material de referència certificat** per tant s'estima en $63,53 - 63,23 = 0,3$ %. El **biaix de mesura** també pot expressar-se com un valor relatiu, és a dir, $100 \times 0,3 / 63,23 = 0,47$ %.

4.7 Precisió de mesura

concordança entre les **indicacions** o els **valors mesurats** obtinguts mitjançant **mesuraments** repetits del mateix objecte o objectes similars en condicions especificades (VIM 2.15)

En el llenguatge quotidià [emprat en alguns laboratoris], la precisió és un sinònim d'exactitud però en metrologia s'aplica a la descripció de la variabilitat deguda a l'atzar.

La **precisió de mesura** està relacionada amb l'**error aleatori** (VIM 2.19) i és un mesurament de la proximitat dels resultats.

Els **resultats de mesura** no poden ser corregits per anular l'efecte de l'**error aleatori** però la quantia de l'**error aleatori** pot ser reduïda mitjançant **mesuraments** repetits i el càlcul el seu valor mitjà.

La **precisió de mesura** s'expressa numèricament mitjançant mesures d'imprecisió com la desviació estàndard calculada a partir dels resultats obtinguts efectuant **mesuraments** repetits en un material adequat sota condicions específiques. El VIM 3 defineix tres condicions de mesura: **condició de repetibilitat** (VIM 2.20), **condició de precisió intermèdia** (VIM 2.22) i **condició de reproductibilitat** (VIM 2.24).

Les estimacions de la **repetibilitat de mesura** (VIM 2.21) i la **precisió intermèdia de mesura** (VIM 2.23) s'obtenen en el mateix laboratori. La **condició de repetibilitat** es refereix als mesuraments efectuades en parts del mateix material per un sol analista, mitjançant el mateix procediment de mesura, sota les mateixes condicions de funcionament en un període curt de temps. La **repetibilitat de mesura** s'usa sovint per a proporcionar una estimació de la variabilitat intraserial dels resultats. Sota les **condicions de precisió intermèdia**, els mesuraments s'efectuen en parts del mateix material, usant el mateix procediment, però durant un període de temps prolongat i possiblement per diferents analistes que poden emprar diferents dispositius. La **precisió intermèdia de mesura** s'usa freqüentment per proporcionar una estimació de la variabilitat interserial. Les **condicions de precisió intermèdia** són definides per l'usuari i cal que estiguin enregistrades sempre (cal notar que alguns laboratoris utilitzen el terme reproductibilitat intralaboratorial per a la **precisió intermèdia de mesura**).

Com la **repetibilitat de mesura** només reflecteix la variació dels resultats en un període curt de temps, possiblement queda subestimada la variabilitat dels resultats obtinguts quan el **procediment de mesura** s'utilitza en la feina quotidiana. Assumint que les **condicions de precisió intermèdia** adequades s'han utilitzat durant l'estudi de **validació**, la **precisió intermèdia de mesura** proporciona una estimació més realista de la variabilitat a llarg termini dels **resultats de mesura** del laboratori.

Les estimacions de la **reproductibilitat de mesura** (VIM 2.25) s'obtenen dels **resultats de mesura** produïts en diferents laboratoris. La **condició de reproductibilitat** es refereix als mesuraments efectuades en parts del mateix material per diferents analistes que treballen en diferents llocs. En els estudis de validació "en col·laboració", el mateix **procediment de mesura** és emprat en tots els laboratoris participants. Però el terme *condició de reproductibilitat* també s'aplica a les comparacions interlaboratorials on s'usen diferents **procediments de mesura** per al mateix **mesurand** (VIM 2.24, Nota 1), per exemple en un programa d'avaluació externa de la qualitat. Per tant, és essencial que s'especifiquin les condicions sota les quals s'avalua la **reproductibilitat de mesura**.

La Figura 11 il·lustra la relació entre la **repetibilitat de mesura**, la **precisió intermèdia de mesura** i la **reproductibilitat de mesura** en termes de la imprecisió observada, la qual és estimada com una desviació estàndard, s . En la figura, l'expressió *entre injeccions* es refereix a la repetició únicament de l'últim pas d'un **procediment de mesura** de diversos passos (per exemple, injeccions repetides de la mostra d'una solució en un cromatògraf de gasos). La repetició d'aquesta acció donaria la **repetibilitat de mesura** de l'etapa final del mesurament, però exclouria els efectes dels **errors aleatoris** associats al tractament previ de la mostra o neteja. Les

"repeticions intraserials" representen les repeticions de tot el **procediment de mesura** sota **condicions de repetibilitat**.

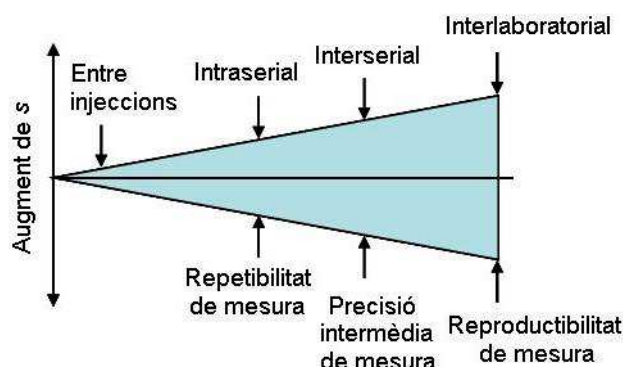


Figura 11 Esquema que il·lustra la relació previsible entre les estimacions de la precisió obtingudes sota diferents condicions de mesura, mostrada en termes de la quantia de la imprecisió observada. Com més variables es tornen les condicions de mesura (per exemple, des de la repetició de sols una part del procediment de mesura, "entre injeccions", a la repetició de tot el procediment de mesura sota condicions de repetibilitat o condicions de precisió intermèdia), la desviació estàndard dels resultats de mesura en general augmenta.

4.8 Exactitud de mesura

concordança entre un **valor mesurat** i un **valor veritable** d'un **mesurand** (VIM 2.13)

En l'ús comú [d'alguns laboratoris], fora del camp de la **metrologia**, l'**exactitud** és sinònim de precisió i en la Nota 3 de l'apartat 2.13 del VIM s'especifica que l'**exactitud de mesura** s'entén a vegades com 'la concordança entre els **valors mesurats**'. Aquest és un ús inadequat en química analítica.

L'**exactitud de mesura** descriu la proximitat d'un sol **resultat de mesura** al **valor veritable d'una magnitud** (VIM 2.11). L'**exactitud de mesura**, per tant, inclou l'efecte de la **precisió de mesura** i de la **veracitat de mesura**. L'**exactitud** no té un valor numèric però es diu que els **resultats de mesura** són "més exactes" quan els **errors de mesura**, i per tant, la **incertesa de mesura**, són menors, com es mostra en la Figura 12.

L'**exactitud de mesura** no es pot usar per proporcionar una indicació quantitativa de la fiabilitat dels **resultats de mesura**. Per això és necessària una estimació de la **incertesa de mesura** (vegeu el capítol 3).

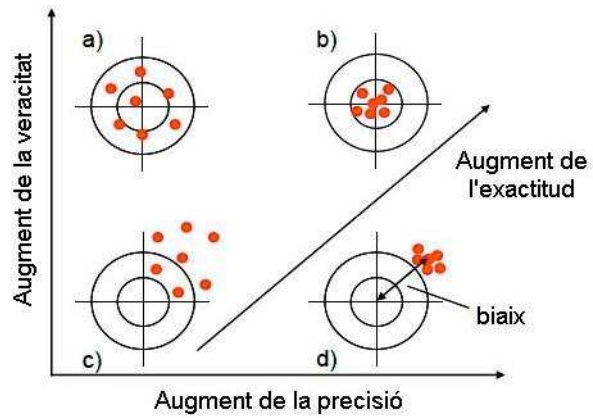


Figura 12 Els tirs a la diana representen els mesuraments individuals; el valor de referència [metrològic] d'una magnitud és el centre de la diana. L'exactitud més gran (la incertesa de mesura menor) s'assoleix en el cas b) on els resultats individuals són pròxims al valor de referència [metrològic]. En els casos a) i b) no hi ha un biaix significatiu perquè els resultats es distribueixen al voltant del centre de la diana. Però la precisió és pitjor en el cas a) perquè els resultats estan més dispersos. La precisió en el cas d) és similar al cas b). Però hi ha un biaix significatiu en el cas d) perquè tots els resultats estan separats del centre i en la mateixa àrea de la diana. L'exactitud és pitjor en el cas c) perquè els resultats estan dispersos àmpliament i a la dreta de la diana.

Annex

Taula A1 Conceptes tractats en aquesta guia, sinònims i la referència del VIM. El concepte indicat en lletra negreta és el terme preferit. La referència del VIM es mostra en lletra negreta quan es dóna la descripció completa del concepte en la guia.

Concepte	Sinònim	Referència del VIM 3
biaix de mesura	biaix	2.18
cadena de traçabilitat metrològica	cadena de traçabilitat	2.42
calibrador		5.12
calibratge		2.39
commutabilitat d'un material de referència		5.15
comparabilitat metrològica de resultats de mesura	comparabilitat metrològica	2.46
compatibilitat metrològica de resultats de mesura	compatibilitat metrològica	2.47
compilació de la incertesa		2.33
condició de precisió intermèdia de mesura	condició de precisió intermèdia	2.22
condició de repetibilitat		2.20
condició de reproductibilitat		2.24
corba de calibratge		4.31
correcció		2.53
deriva instrumental		4.21
diagrama de calibratge		4.30
error aleatori		2.19
error de mesura	error	2.16
error sistemàtic		2.17
estimació de tipus A de la incertesa de mesura	estimació de tipus A	2.28
estimació de tipus B de la incertesa de mesura	estimació de tipus B	2.29
exactitud de mesura	exactitud	2.13
factor de cobertura		2.38
incertesa de mesura	incertesa	2.26
incertesa de mesura estàndard combinada	incertesa estàndard combinada	2.31
incertesa de mesura expandida	incertesa expandida	2.35
incertesa definicional		2.27
incertesa estàndard		2.30
incertesa estàndard relativa		2.32
incertesa objectiu		2.34
indicació		4.1
indicació de blanc	indicació de fons	4.2
instrument de mesura	instrument	3.1
instrument de mesura indicador		3.3
instrument de mesura visualitzador		3.4
interval de mesura	interval de treball	4.7

jerarquia de calibratge		2.40
límit de detecció		4.18
magnitud		1.1
magnitud de base		1.4
magnitud d'entrada en un model de mesura	magnitud d'entrada	2.50
magnitud derivada		1.5
magnitud d'influència		2.52
material de referència	RM	5.13
material de referència certificat	CRM	5.14
mesurament		2.1
mesura materialitzada		3.6
mesurand		2.3
mètode de mesura		2.5
metrologia		2.2
model de mesura	model	2.48
naturalesa de magnitud	naturalesa	1.2
patró de mesura	patró	5.1
patró de mesura de referència	patró de referència	5.6
patró de mesura de treball	patró de treball	5.7
patró de mesura intrínsec	patró intrínsec	5.10
patró de mesura primari	patró primari	5.4
patró de mesura secundari	patró secundari	5.5
patró de mesura viatger	patró viatger	5.8
patró internacional		5.2
patró nacional		5.3
precisió de mesura	precisió	2.15
precisió intermèdia de mesura	precisió intermèdia	2.23
principi de mesura		2.4
procediment de mesura		2.6
procediment de mesura de referència		2.7
procediment de mesura de referència primari	procediment de referència primari	2.8
propietat qualitativa		1.30
repetibilitat de mesura	repetibilitat	2.21
reproductibilitat de mesura	reproductibilitat	2.25
resultat de mesura	resultat	2.9
selectivitat d'un sistema de mesura	selectivitat	4.13
sensibilitat d'un sistema de mesura	sensibilitat	4.12
sistema de magnituds		1.3
sistema de mesura		3.2
sistema d'unitats		1.13
Sistema Internacional de Magnituds	ISQ	1.6
Sistema Internacional d'Unitats	SI	1.16
traçabilitat metrològica		2.41
traçabilitat metrològica a una unitat de mesura	traçabilitat metrològica a una unitat	2.43
unitat de base		1.10
unitat de mesura	unitat	1.9

unitat derivada		1.11
validació		2.45
valor de referència [metrològic] d'una magnitud	valor de referència [metrològic]	5.18
valor d'una magnitud		1.19
valor mesurat d'una magnitud	valor mesurat	2.10
valor nominal d'una magnitud	valor nominal	4.6
valor veritable d'una magnitud	valor veritable	2.11
veracitat de mesura	veracitat	2.14
verificació		2.44

Referències

1. International Organization for Standardization, International Electrotechnical Commission. International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM). (ISO/IEC Guide 99:2007). Ginebra: ISO/IEC; 2007.
2. Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM). International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM). (JCGM 200:2008). 2008; <www.bipm.org> (accés: 2011-10-01).
3. Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM). International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM). (JCGM 200:2008 Corrigendum). 2010; <www.bipm.org> (accés: 2011-10-01).
4. International Organization for Standardization, International Electrotechnical Commission. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. (ISO/IEC 17025:2005). Ginebra: ISO/IEC; 2005.
5. International Organization for Standardization, International Electrotechnical Commission. Conformity assessment – General requirements for proficiency testing. (ISO/IEC 17043:2010). Ginebra: ISO/IEC; 2010.
6. International Organization for Standardization. General requirements for the competence of reference material producers. (ISO Guide 34:2009). Ginebra: ISO; 2009.
7. International Organization for Standardization. Reference materials – General and statistical principles for certification. (ISO Guide 35:2006). Ginebra: ISO; 2006.
8. International Organization for Standardization. International vocabulary of basic and general terms in metrology. 2a edició. Ginebra: ISO; 1993. [ISBN 92-67-10175].
9. International Organization for Standardization. Medical laboratories – Particular requirements for quality and competence. (ISO 15189:2007). Ginebra: ISO; 2007.
10. Bureau International des Poids et Mesures. Use of litre (L) with the International System of Units. The International System of Units (SI). 8a edició. <www.bipm.org> (accés: 2011-10-01).
11. Bureau International des Poids et Mesures. The International System of Units (SI). 8a edició. <www.bipm.org> (accés: 2011-10-01).
12. European Parliament, Council of European Union. Council Directive 80/181/EEC of 20 December 1979 on the approximation of the laws of the Member States relating to units of measurement and on the repeal of Directive 71/354/EEC. Official Journal of European Communities 1980;L 039:40-50.
13. International Organization for Standardization. In vitro diagnostic medical devices – Measurement of quantities in biological samples – Metrological traceability of values assigned to calibrators and control materials. (ISO 17511:2003). Ginebra: ISO; 2003.
14. European Parliament, Council of European Union. Directive 98/79/EC of the European Parliament and of the Council of 27 October 1998 on *in vitro* diagnostic medical devices. Official Journal of European Communities 1998;L 331:1-37.
15. Joint Committee for Traceability in Laboratory medicine. Database of higher-order reference materials, measurement methods/procedures and services. <www.bipm.org/jctlm/> (accés: 2011-10-01).

16. Tai SSC, Welch MJ. Development and evaluation of a candidate reference method for the determination of total cortisol in human serum using ID-LC/MS and LC/MS/MS. *Anal Chem* 2004;76:1008-14.
17. Ellison SLR, King B, Rösslein M, Salit M, Williams A. Traceability in chemical measurement – A guide to achieving comparable results in chemical measurement. Eurachem/CITAC: 2003; <www.eurachem.org> (accès: 2011-10-01).
18. Schumann G *et al.* International Federation of Clinical Chemistry and Laboratory Medicine (IFCC) primary reference procedures for the measurement of catalytic activity concentrations of enzymes at 37 degrees C. Part 5. Reference procedure for the measurement of catalytic concentration of aspartate aminotransferase. *Clin Chem Lab Med* 2002;40:725-33.
19. International Organization for Standardization. Dried milk and dried milk products – Determination of fat content – Gravimetric method (Reference method). (ISO 1736:2008). Ginebra: ISO; 2008.
20. De Bièvre P, Dybkaer R, Fajgelj A, Hibbert DB. Metrological traceability of measurement results in chemistry: Concepts and implementation (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem* 2011;83:1873–935.
21. Davis R. The SI unit of mass. *Metrologia* 2003;40:299-305.
22. Institute for Reference Materials and Measurements. Certificate of analysis, ERM[®]-DA470k/IFCC. 2009; <<http://irmm.jrc.ec.europa.eu>> (accès: 2011-10-01).
23. Barwick V, Wood S. Meeting the traceability requirements of ISO 17025. 3a edició. Teddington: LGC; 2005; <www.nmschembio.org.uk> (accès: 2011-10-01) [ISBN 0-948926-23-6].
24. International Laboratory Accreditation Cooperation. Guidelines for the selection and use of reference materials. ILAC-G9: 2005; <www.ilac.org> (accès: 2011-10-01).
25. International Organization for Standardization. Reference materials – Contents of certificates and labels. (ISO Guide 31). Ginebra: ISO; 2000.
26. International Organization for Standardization. Uncertainty of measurement – Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995). (ISO/IEC Guide 98-3). Ginebra: ISO; 2008.
27. Ellison SLR, Rösslein M, Williams A, dirs. Quantifying uncertainty in analytical measurement. 2a edició. Eurachem/CITAC: 2000; <www.eurachem.org> (accès: 2011-10-01) [ISBN 0 948926 15 5].
28. Eurolab. Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation. Eurolab: 2007; <www.eurolab.org> (accès: 2011-10-01).
29. International Organization for Standardization. Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation. (ISO 21748:2010). Ginebra: ISO; 2010.
30. European Parliament, Council of European Union. Commission Directive 2009/90/EC of 31 July 2009 laying down, pursuant to Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council, technical specifications for chemical analysis and monitoring of water status. *Official Journal of European Communities* 2009;L 201:36-8.
31. European Parliament, Council of European Union. Directive 2008/105/EE of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council. *Official Journal of European Communities* 2008;L 348:84-97.
32. Eurachem Working Group. The fitness for purpose of analytical methods: A

laboratory guide to method validation and related topics. Eurachem: 1998; <www.eurachem.org> (accès: 2011-10-01) [ISBN 0 948926 12 0].

33. Currie LA. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities. (IUPAC Recommendations 1995). *Pure Appl Chem* 1995;67:1699–723.
34. Vessman J, Stefan RI, van Staden JF, Danzer K, Lindner W, Thorburn Burns D, *et al.* Selectivity in analytical chemistry. (IUPAC Recommendations 2001). *Pure Appl Chem* 2001;73:1381–6.