

La seguretat dels resultats en el laboratori

RESUM: *Per a poder tenir la seguretat que la decisió presa és la correcta cal conèixer el grau de seguretat amb què s'ha obtingut el resultat al laboratori. Aquest grau de seguretat ve donat per dos paràmetres indicatius de la qualitat del resultat d'una mesura: la seva traçabilitat i la seva incertesa. Aquestes característiques d'un resultat estan relacionades per l'exigència de seguretat amb la qual es vol el resultat. El calibratge és el procediment experimental per a concretar els valors dels dos paràmetres. És fonamental un coneixement profund del procediment analític per a estudiar les possibles fonts d'error i reduir-les fins on permet la tolerància i el cost de l'anàlisi.*

SUMMARY: *To have the security that the taken decision is the correct, we must know the degree of security of the obtained laboratory results. This degree of security has two indicative parameters of the measurement quality: its traceability and its uncertainty. These characteristics of one result are related due to the security requirement under which we want this result. The calibration is the experimental proceeding for defining the values of both parameters. Is basic to have a deep knowledge of the analytical procedure, for studying the possible error sources and reduce them to the point where allows the tolerance and the analysis costs.*

1. INTRODUCCIÓ

Com tenim la seguretat que una ració setmanal de salmó de 140 g pot ser consumida si té un contingut en dioxines igual a 2,6 pg/g i la legislació europea autoritza la seva comercialització per al consum sempre que el contingut en dioxines no sigui mai superior a 3 pg/g?

Quan es realitza l'anàlisi d'un aliment, els resultats obtinguts poden ser utilitzats per a:

- verificar (o donar suport a) el compliment d'una regulació legal,
- delimitar límits legals,

- controlar la qualitat i composició del producte,
- donar informació o vigilar una determinada situació,
- donar suport a una recerca.

En qualsevol d'aquests casos, el resultat de l'anàlisi es comparará amb uns nivells prèviament establerts amb l'objectiu de prendre una decisió. Per a poder tenir la seguretat que la decisió presa és la correcta, cal saber el grau de seguretat amb què s'ha obtingut el resultat al laboratori.

Aquest grau de seguretat ve donat per dos paràmetres indicatius de la qualitat del resultat d'una mesura: la seva *traçabilitat* i la seva *incertesa*.

2. TRAÇABILITAT

La traçabilitat enllaça la unitat del resultat de la mesura, des del valor obtingut en el laboratori fins a una referència comuna a totes les parts implicades, que pot ser un patró nacional o internacional, una constant natural, un material de referència certificat o, fins i tot, un mètode específic o norma consensuada.

Segons la definició de *traçabilitat*, permet relacionar el resultat de mesura (límit inferior) amb la referència comuna (límit superior), mitjançant una cadena ininterrompuda de comparacions, cadascuna amb una incertesa coneguda. Aquesta cadena de comparacions es realitza mitjançant el calibratge, on s'estableix la relació entre el valor d'un patró i la indicació corresponent de l'equip que s'ha de calibrar.

Aquesta definició de traçabilitat, continguda al vocabulari internacional de metrologia (VIM), és compatible amb la definició habitual de traçabilitat, continguda a ISO 9000, però diferent d'aquesta, com ho mostra el fet que a ISO 9000 una nota indica que en el camp de la metrologia es pren la definició del VIM. ISO 9000 defineix la traçabilitat com a capacitat de seguir la història d'un ítem sotmès a consideració i la diferència rau en el fet que VIM demana que aquesta història es remunti a un punt concret, la referència comuna, i que el camí tingui una forma determinada, una cadena ininterrompuda de comparacions amb incerteses conegudes (figura 1).

Quan la mesura feta té unitat del sistema internacional (SI), la referència comuna serà aquesta unitat, i la traçabilitat a ella serà normalment aconseguida mitjançant traçabilitat a patrons internacionals o nacionals. Quan la mesura feta no té unitat SI, la referència pot ser també, en absència de patrons nacionals, un material de referència certificat o un mètode o norma, clarament descrit, consensuat i acordat per les parts implicades.

Per a poder tenir la seguretat que la decisió presa és la correcta, cal saber el grau de seguretat amb què s'ha obtingut el resultat al laboratori

Depenent de la distància entre el límit superior de la cadena i el límit inferior, així com del procés de calibratge seguit i de les incerteses en cadascun dels passos de la cadena ininterrompuda de comparacions, la incertesa serà major o menor. No té, doncs, sentit la pregunta que es fa habitualment sobre si una mesura té traçabilitat o no, ja que la cadena de traçabilitat seguida ha resultat amb una determinada incertesa, i no es té traçabilitat amb una incertesa menor. Així, un disseny correcte de la traçabilitat de les mesures exigeix partir del nivell d'incertesa desitjat i construir una cadena de traçabilitat capaç de resultar en aquesta incertesa. Un canvi dels requisits d'incertesa pot obligar (si la nova incertesa és més petita) o aconsellar (si és més gran) canviar la cadena de traçabilitat construïda.

Per exemple, si el que volem saber és si un líquid és àcid o bàsic, podrem mesurar el seu pH amb un paper de pH i donar un resultat amb traçabilitat, que tindrà una incertesa de ± 1 unitats de pH. En el cas que volguéssim saber el mateix pH amb una incertesa de $\pm 0,5$ unitats de pH, aquest mètode de mesura amb paper de pH ja no donaria resultats traçables; seria necessari fer la mesura amb un equip més precís, com un pH-metre, calibrat amb una incertesa de $\pm 0,1$.

Per això, sense incertesa coneguda no existeix traçabilitat definida. Es veurà també que sense traçabilitat coneguda no es pot determinar la incertesa.

El laboratori ha d'identificar, en primer lloc, els equips que han de ser calibrats i amb quin nivell d'in-

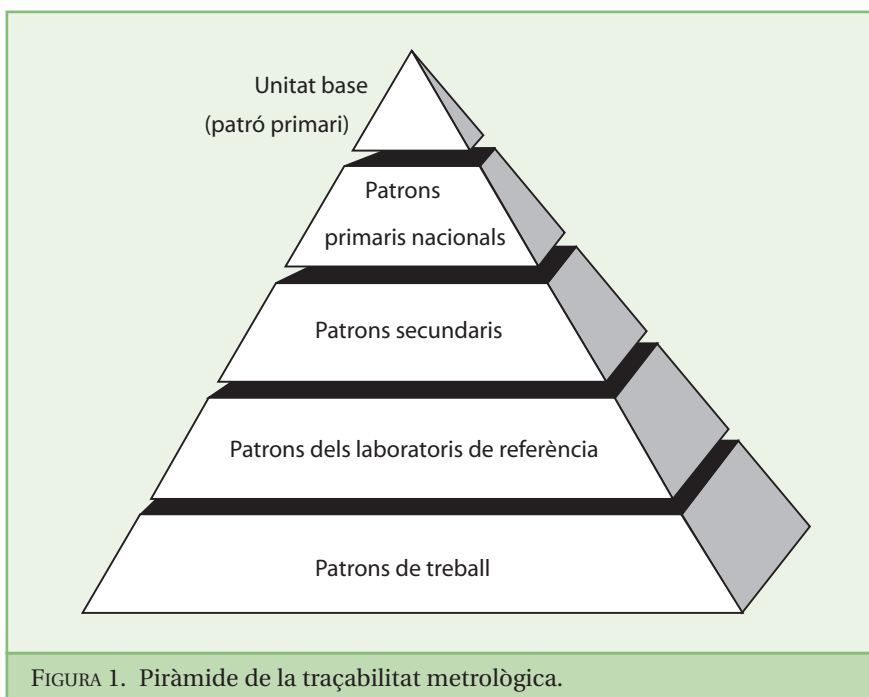


FIGURA 1. Piràmide de la traçabilitat metrollògica.

certesa, que serà depenent de la incertesa màxima acceptable sobre el resultat de l'anàlisi.

El segon pas serà decidir com realitzar el calibratge, que pot fer-se de manera interna o bé externalitzar-la a una empresa de calibratge. En tot cas, com que els patrons nacionals o internacionals o els altres tipus de referència comuna es troben fora del nostre laboratori, sempre hi haurà un nivell en què caldrà subcontractar el calibratge, i el que cal decidir és en quin nivell d'incertesa posem la separació entre calibratge intern i calibratge extern. Aquest nivell es basa, principalment, en criteris econòmics, però també ha de prendre en consideració criteris de seguretat i fiabilitat que poden aconsellar tenir sempre disponibles uns determinats valors de referència per a poder resoldre immediatament qualsevol dubte que es produeixi.

El resultat del calibratge extern es materialitza en un certificat de calibratge que especifica la seva

traçabilitat i la incertesa de calibratge, juntament amb els resultats del calibratge i totes les informacions complementàries que permeten determinar si els resultats són adequats i directament aplicables per l'usuari, o si, per contra, no són adequats o requereixen un treball posterior de correcció per part de l'usuari. És convenient que els calibratges interns també vagin acompanyats de documentació que descriu el calibratge i els seus resultats amb el mateix grau de detall.

El laboratori extern triat per l'usuari ha de disposar de traçabilitat i ser de competència tècnica reconeguda (pel mateix usuari o per un tercer). Per tal de garantir això, existeix una estructura internacional per a l'assegurament de la traçabilitat i estructures regionals (entre aquestes, en l'espai econòmic europeu) per al reconeixement per tercers de la competència tècnica. Aquesta estructura s'està reforçant a mesura que van avançant els requisits de

qualitat sobre els productes i serveis i a mesura que va avançant la integració econòmica mundial, ja que es vol evitar l'aparició de barreres tècniques i, alhora, es vol augmentar el grau de confiança atorgable a cada mesurament. Per això s'ha creat, en els laboratoris nacionals de patrons, l'acord de reconeixement mutu del Comitè Internacional de Pesos i Mesures (CIPM), que permet l'equivalència internacional dels certificats dels instituts nacionals de metrologia i l'acord de reconeixement mutu de la Conferència Internacional d'Accreditació de Laboratoris (ILAC), que permet l'equivalència internacional dels certificats de calibratge i anàlisi dels laboratoris acreditats. Aquests acords complementen i reforcen els acords anteriors en l'àmbit regional europeu, construïts per European Metrology (EUROMET), en el cas dels instituts nacionals de metrologia, i per European Accreditation (EA), en el cas dels laboratoris de calibratge i anàlisi (figura 2).

En molts casos, es pensa que la traçabilitat és una propietat dels nostres patrons de referència consistent en el fet que tenen associat un certificat de calibratge. El procés d'auditoria reforça, de vegades, aquesta idea enganyosa. La traçabilitat és una propietat dels nostres resultats d'anàlisi i cal que totes les activitats internes al mateix laboratori es facin de manera que es mantingui aquesta traçabilitat i arribi, amb una incertesa coneguda, fins al mateix resultat de mesura. En el proper punt, relatiu a la incertesa, es presenten alguns dels punts on cal parar atenció per tal de fer arribar la traçabilitat, amb la incertesa desitjada, fins als nostres resultats.

3. INCERTESA

Pel que fa a la incertesa, ens permet quantificar el grau de seguretat que tenim sobre el resultat de l'anàlisi. Segons la seva definició, la incertesa caracteritza el conjunt de valors que, de manera raonable, es podrien atribuir al resultat de la mesura, pres-

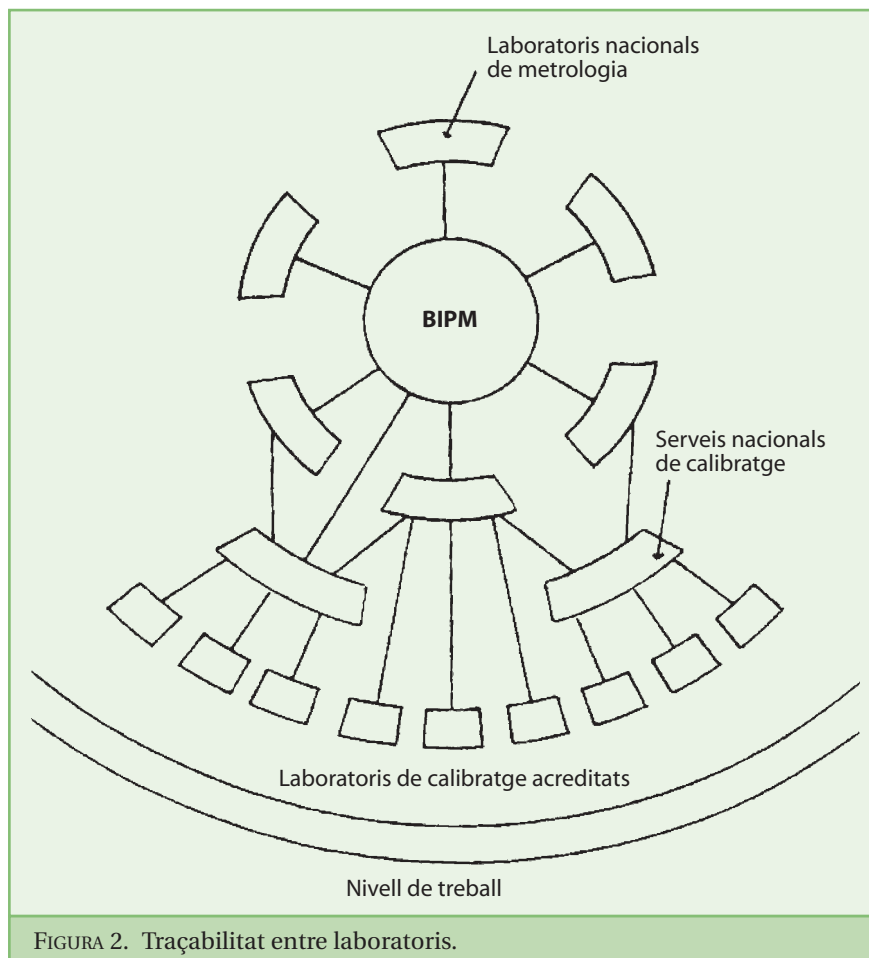


FIGURA 2. Traçabilitat entre laboratoris.

suposant que tots els errors coneguts han estat corregits.

Aquesta pressuposició implica que el mesurament ha d'haver estat fet de forma traçable, perquè, si no, no podríem corregir l'error associat a la realització de la unitat de mesura. De la mateixa manera que no hi ha traçabilitat sense incertesa coneguda, no es pot saber la incertesa sense assegurar la traçabilitat. Per això, tot i que la qualitat dels resultats ve afectada per la traçabilitat i la incertesa, atenent al fet que s'impliquen mútuament i al fet que la incertesa és un paràmetre quantitatiu, se sol citar habitualment la incertesa com a indicador únic de la qualitat. Quan es fa això, cal evitar perdre de vista totes les consideracions fetes en el punt 2.

Partint de la base que un procés d'anàlisi és un procés de mesura on intervenen:

- uns *mitjans* (equips i patrons),
- un *mètode* (procediment d'anàlisi),
- un *analista* (persona/es qualificada/es),
- el *medi ambient* (condicions ambientals),
- un *material* (mostra que s'ha d'analitzar),
- el resultat de mesura es veurà afectat, en major o menor grau, per diferents variables que es poden trobar en algun d'aquests blocs i que contribueixen a la nostra inseguretats sobre el seu valor, o incertesa.

Així, per exemple, un determinat mètode d'anàlisi pot dependre de l'analista que l'estigui executant, de la temperatura, de la matriu on es trobi la mostra o d'algun error aleatori.

Tots aquests factors són fonts d'error i fonts d'incertesa i són també punts de disseny i control i punts de càlcul. Cal dissenyar el procés de mesura de manera que actuï sobre les fonts d'error, fins a situar aquests errors per sota dels valors admissibles. La variabilitat d'aquestes fonts d'error i el nostre desconeixement sobre elles fa que, un cop reduïts els errors, continuïn essent fonts d'incertesa. Cal controlar, durant el fun-

De la mateixa manera que no hi ha traçabilitat sense incertesa coneguda, no es pot saber la incertesa sense assegurar la traçabilitat

cionament regular del procés de mesura, aquestes fonts, de manera que no superin els límits que s'han establert com a acceptables i, finalment, després del disseny, la reducció i el control, cal tornar a fixar-se en elles per a obtenir la incertesa.

El procés d'obtenció de la incertesa associada al resultat d'una anàlisi pot ser més o menys exhaustiu, pot ser menys o més fàcil, i accepta diversos enfocaments. Pot fer-se a través d'un estudi detallat del procés de mesura comptabilitzant la contribució a la incertesa de cada magnitud d'influència i pot fer-se directament a partir dels resultats d'una intercomparació. Pot fer-se de manera detallada, tractant d'obtenir un valor amb dues xifres realment significatives o pot fer-se una estimació grollera orientada a obtenir l'ordre de magnitud. En tots els casos, la incertesa es donarà com un interval, entorn del resultat de l'anàlisi, on hi ha una alta probabilitat (95 %) de trobar el valor convencionalment veritable.

Existeix abundant documentació de referència sobre l'estimació de la incertesa, amb diferents graus de detall i presentació d'exemples. En

el camp analític, les guies més recomanables són la guia EURACHEM i la GUM.

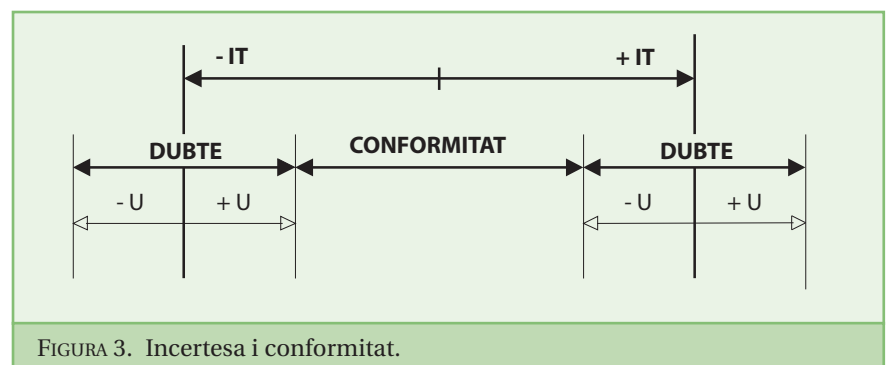
4. RESULTAT, TRAÇABILITAT, INCERTESA I COMPLIMENT DE LES ESPECIFICACIONS

Quan s'ha de comparar un resultat analític amb una especificació, cal:

- obtenir el resultat de forma traçable, ja que sense referència comuna no hi ha possibilitat d'acord sobre els resultats;
- obtenir una avaluació adequada de la incertesa, ja que el resultat donat és tot un interval de valors versemblants, i no un valor únic;
- seguir un criteri, que pot ser implícit, però que convé que sigui explícit, sobre com es determina la conformitat o no-conformitat.

Aquest darrer punt no és tan senzill com pensen moltes vegades els redactors d'especificacions (figura 3).

Quan tot l'interval d'incertesa entorn del resultat està dintre (o fora) dels límits especificats, la conformitat (o no-conformitat) és clara. Però quan una part de l'interval de



2,6 pg/g \pm 0,8 pg/g de dioxines

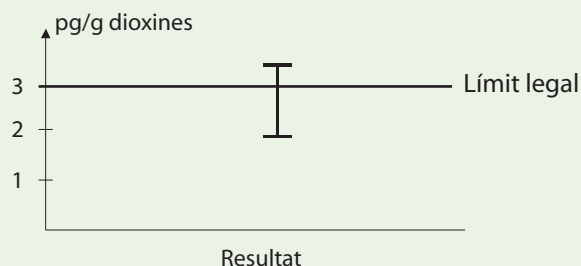


FIGURA 4. Exemple d'incertesa i acceptació.

resultats versemblants es troba a dintre dels límits i una altra part es troba a fora, no es pot dir res sobre la conformitat o no-conformitat, si l'ens que ha fixat l'especificació no diu com procedir en aquests casos. De vegades, aquesta indicació no s'ha donat explícitament i formalment, sinó només de manera implícita o informal, i això és ja una gran font de confusió, que encara és pitjor quan ni tan sols implícitament o informalment s'han donat indicacions sobre com decidir en aquests casos. És important tenir clar, també, que en aquesta situació qualsevol decisió comporta riscos d'obtenir falsos negatius i falsos positius i que contindrà un element important de convencionalisme.

A la pràctica, només s'adopta un dels dos criteris següents:

— criteri inclusiu: es dona el valor com a conforme només quan tot l'interval es troba dintre dels límits;

— criteri de risc compartit: es dona el valor com a conforme sempre que el resultat (punt central de l'interval) es trobi dintre dels límits i la incertesa (amplada de l'interval) sigui més petita que un valor predefinit.

Tornant a l'exemple del principi, el resultat de l'anàlisi no seria igual a 2,6 pg/g de dioxines, sinó a 2,6 pg/g \pm 0,8 pg/g de dioxines (figura 4). Tenint en compte que el límit màxim permès per la legislació per a poder autoritzar la comercialització de l'aliment és igual a 3 pg/g, per a una

ració setmanal de 140 g, s'arriba a la conclusió que no es pot afirmar, amb una seguretat del 95 %, que l'aliment tingui un contingut en dioxines inferior al permès per la legislació europea, ja que no tot l'interval d'incertesa està dintre de les especificacions. Adoptant el criteri inclusiu, no compleix especificacions, i adoptant el criteri de risc compartit, compliria especificacions si hi hagués una especificació per a la incertesa màxima superior a 0,8 pg/g. El legislador no ha establert cap valor màxim per a la incertesa i no ha optat entre el criteri inclusiu i el de riscos compartits. En conseqüència, i pel principi de precaució, s'adopta el criteri inclusiu i es conclou que aquest aliment no està dintre dels límits establerts i no és apte per al consum.

BIBLIOGRAFIA

- Guia EURACHEM: *Quantifying uncertainty in analytical measurement* (2000). 2a ed. EURACHEM.
- GUM: *Guide to the expression of uncertainty in measurement* (1993). ISO.
- ISO 9000:2000 *Quality management systems: fundamentals and vocabulary*.
- VIM: *International vocabulary of basic and general terms in metrology* (1993). 2a ed. ISO.

