



Monografies de les Seccions de Ciències, 13

## DEL PLAER DELS SENTITS AL PLAER DE LES XIFRES

UNIVERSITAT CATALANA D'ESTIU  
INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS





**INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS**

---

**Monografies de les Seccions de Ciències, 13**

---

SECCIÓ DE CIÈNCIES I TECNOLOGIA  
SECCIÓ DE CIÈNCIES BIOLÒGIQUES

**DEL PLAER DELS SENTITS  
AL PLAER DE LES XIFRES**

Actes del seminari d'investigació que,  
ofert per la Universitat de Barcelona,  
fou impartit a la XXIII Universitat Catalana d'Estiu,  
a Prada de Conflent

Edició a cura  
d'ENRIC CASASSAS i ROMÀ TAULER

**UNIVERSITAT CATALANA D'ESTIU  
INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS  
BARCELONA, 1997**



**DEL PLAER DELS SENTITS  
AL PLAER DE LES XIFRES**

**This One**



**ELNN-RPS-OUC8**



**INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS**

**Monografies de les Seccions de Ciències, 13**

---

SECCIÓ DE CIÈNCIES I TECNOLOGIA  
SECCIÓ DE CIÈNCIES BIOLÒGIQUES

**DEL PLAER DELS SENTITS  
AL PLAER DE LES XIFRES**

Actes del seminari d'investigació que,  
ofert per la Universitat de Barcelona,  
fou impartit a la XXIII Universitat Catalana d'Estiu,  
a Prada de Conflent

Edició a cura  
d'ENRIC CASASSAS i ROMÀ TAULER

**UNIVERSITAT CATALANA D'ESTIU  
INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS  
BARCELONA, 1997**

Biblioteca de Catalunya. Dades CIP:

**Del plaer dels sentits al plaer de les xifres**

Bibliografia

ISBN 84-7283-376-3

I. Casassas, Enric, ed. II. Tauler i Ferré, Romà, ed. III. Universitat  
Catalana d'Estiu IV. Institut d'Estudis Catalans V. Col·lecció

1. Psicofísica — Recull d'escrits 2. Calibratge — Recull d'escrits

3. Percepció — Recull d'escrits

159.938.2(082)

Disseny gràfic: Maria Casassas

© Dels autors dels capítols

© 1997, Institut d'Estudis Catalans, per a aquesta edició

Carme, 47. 08001 Barcelona

Primera edició: novembre de 1997

Tiratge: 600 exemplars

Compost per Víctor Igual, SL

Còrsega, 255, 4t 2a. 08036 Barcelona

Imprès a Limpergraf, SL

Carrer del Riu, 17. 08291 Ripollet

ISBN: 84-7283-376-3

Dipòsit Legal: B. 44497-1997



## DEL PLAER DELS SENTITS AL PLAER DE LES XIFRES

### *Professors:*

JOSEP M. ARQUER. Unitat de Fisiologia Mèdica. Universitat Autònoma de Barcelona.

ENRIC CASASSAS.\* Departament de Química Analítica. Universitat de Barcelona.

JOAN M. MALAPEIRA. Departament de Metodologia de les Ciències del Comportament. Universitat Autònoma de Barcelona.

ANTÒNIA SANZ. Serveis Científicotècnics. Universitat de Barcelona.

ROMÀ TAULER. Departament de Química Analítica. Universitat de Barcelona.

XAVIER TOMÀS. Departament de Quimiometria. Institut Químic de Sarrià. Universitat Ramon Llull.

### *Coordinadors:*

ROMÀ TAULER i ENRIC CASASSAS.\* Departament de Química Analítica, Universitat de Barcelona.

---

\* Membre de l'Institut d'Estudis Catalans.



---

# 1. DEL PLAER DELS SENTITS AL PLAER DE LES XIFRES O DE L'ALQUÍMIA A LA QUIMIOMETRIA

---

Enric Casassas i Simó

## 1.1. SUMARI

---

La ciència qualitativa de l'antiguitat. El naixement de l'alquímia. L'alquímia medieval: el *Testamentum*. Primers intents de quantificació: oxonians i nominalistes. Nicolau de Cusa. Paracels. Les arts mecàniques i els seus conreadors. El mètode experimental de Galileo Galilei. Primers intents de quantificació en química: van Helmont i Boyle. La ciència i la Il·lustració. El naixement de la química moderna: de Richter a Cannizzaro passant per Lavoisier i Dalton. Els errors aleatoris: Carl Friedrich Gauss. Aplicacions químiques de l'estadística matemàtica de mostres petites. El paper canviant de la química analítica: la segona meitat del segle XX. La quimiometria.

## 1.2. INTRODUCCIÓ

---

Parafraçant Kant, podem dir que el coneixement científic s'origina en els nombres, i que aquests són els resultats de mesures. Allò que no es pot quantificar amb xifres no constitueix coneixement científic, sinó sentiment, opinió o superstició. El científic pren mesures sobre parcel·les del món exterior preparades especialment amb la finalitat d'ésser mesurades, parcel·les que anomenem *experiments* o *sistemes observacionals*. Aquests, doncs, sempre són òbviament influïts pels punts de vista previs o pels prejudicis de l'observador. Malgrat que la font del coneixement de la realitat exterior sigui tan fortament subjectiva, la ciència ha

acceptat la convenció que les xifres que en resulten són dades prou objectives per a representar una realitat, i aquesta és la realitat científica. A part de les desviacions que puguin originar-se per la subjectivitat dels sistemes observacionals, ocorre que, per molt bé que aquests sistemes hagin estat preparats i per molta cura que s'esmerci en els mesuraments, els resultats d'aquests, les xifres que són a la base del coneixement, estan sempre subjectes a errors, i els marges d'error dins dels quals aquests resultats estan continguts marquen els límits difusos del nostre coneixement del món.

Aquesta és la manera de considerar el coneixement i el seu origen pròpia de la ciència actual, emergida del Renaixement i de la Reforma, nascuda de Galileu, que hagué de superar atavismes però també la crítica fonamental del pare de l'empirisme, Francis Bacon, qui assenyalava el caràcter artificios de l'experiment galileà, perquè consisteix a extreure fora del seu context un tros del món i a manipular-ne les condicions que l'influeixen fins a fer mesurable la magnitud que l'observador s'ha fixat com a objecte d'estudi. El fet és que el mètode experimental de Galileu s'imposà, en particular en el camp de la física, i és el que ha fet possible de bastir aquest edifici imposant que és la ciència moderna.

En el cas dels químics no es desenvolupà fins molt després, vers les darreries del segle XVIII, la consciència de la necessitat de les mesures experimentals, quan es veié que són les dades numèriques les que permeten l'establiment de les lleis empíriques damunt de les quals es construeixen les hipòtesis o les teories.

L'objecte d'aquesta lliçó és posar de manifest, en primer lloc, com la química passà des d'un estadi inicial qualitatiu, purament observacional, en què l'única cosa que hom registrava eren els efectes dels sistemes sobre els sentits de l'home, els caràcters organolèptics dels sistemes, fins a l'estadi en què les mesures esdevingueren necessàries. En segon lloc, veure de quina manera ha evolucionat el tractament a què el químic sotmet aquestes mesures fins a arribar a l'estadi actual en què l'art de mesurar —des de la preparació de l'objecte o sistema en estudi i de l'experiment per a realitzar el mesurament, fins al tractament del resultat de la mesura— ha arribat a constituir una branca nova de la ciència, una ciència pròpiament: la quimiometria. Si en un principi el químic es movia en un camp en què el gaudi intel·lectual li era fornit a partir de l'excitació dels seus sentits corporals, ara el químic troba la màxi-

ma fruïció no en les xifres mateixes sinó en la seva manipulació, que li descobreix aspectes amagats de l'experiment i tot un cabal d'informació que passava desapercbut als primitius.

### 1.3. L'ANTIGUITAT. LA GRÈCIA CLÀSSICA

De fet, l'art de la mesura es començà a practicar a l'antigor remota: els mestres d'obres o els arquitectes construïren edificacions estables des de temps llunyans; els astrònoms foren capaços d'establir calendaris, de predir eclipsis i de construir passadissos a les piràmides per on passava la visual a certa estrella cert dia de l'any; els agrimensors mesuraven lots de terrenys; per al comerç a la menuda, els venedors feien servir pesos i mesures. Però aquestes no eren pròpiament tasques de la ciència que s'acabà imposant, la dels grans filòsofs, malgrat els esforços de Pitàgores (~580 - ~497 aC) i els seus deixebles per a fer de les xifres matèria d'estudi si no de culte. Aquestes eren o bé les tasques d'uns artesans i d'uns capatassos d'esclaus que volien resoldre problemes pràctics, pertanyents a allò que després coneixeríem amb el nom d'*arts mecàniques*, les que s'aprenen als obradors fent d'aprenent, i no a les escoles, o bé, en un ordre diferent, eren les tasques d'unes castes de sacerdots que pretenien acumular en exclusiva cabals de coneixements, posar les xifres al servei de la boira d'unes religions, xifres amb les quals aquests torsimanyans dels déus manipularien els ingenus i aconseguirien les quotes de poder que han detingut a totes les societats d'aquelles civilitzacions antigues, sigui dit així per a no generalitzar. Entre les arts mecàniques practicades des de més antic, n'hi ha algunes de caràcter netament químic: des dels inicis de l'època històrica, l'home sap adobar pells i tenyir roba, sap treballar i acolorir la ceràmica i fabricar vidre, sap preparar cosmètics, sap conservar algunes matèries putrescibles —almenys en alguns territoris, l'art d'embalsamar cadàvers adquirí gran perfecció—; sobretot, sap obtenir metalls i aliatges a partir de minerals. Des d'aquells temps, doncs, l'home sap com moure's en camps que avui considerem de química aplicada, o de tecnologia química, però no sembla que els coneixements corresponents s'hagin adquirit d'altra manera que mitjançant tempteigs qualitius innombrables i assaigs intuïtius, sense que s'hagi produït cap sistematització que pugui ésser considerada l'embrió d'una ciència, o, almenys, sense que se n'hagi conservat cap rastre, d'aquesta siste-

matització, si és que existí. No sembla que cap d'aquestes activitats s'hagués desenvolupat mitjançant pràctiques quantitatives que exigissin cap mena de tècnica de mesurament, fora de les tècniques docimàstiques per al control del treball amb metalls preciosos. Se sap que, entre aquestes, fou conegut des de temps molt allunyats el procediment de copel·lació i que el de cementació és més modern (fou, però, descrit ja per Plini el Vell, 24-79 dC) [1]. Són procediments que requereixen mesures de massa —la de la mostra que s'ha d'analitzar i la del botó d'or pur final—, que impliquen, doncs, l'ús de la balança, potser l'instrument de mesura conegut des de temps més remots, que probablement fou obsequi directe dels déus a l'home, ja representat repetidament en pintures de l'antic Egipte, les quals mostren, entre d'altres aplicacions, la pesada de les ànimes dels difunts, en escenes anàlogues a les de les nostres pintures romàniques on el diable tracta de fer trampa estirant avall el platet dels pecats.

La gran ciència de la Grècia clàssica és la d'Aristòtil (384-322 aC). Per tal de bastir la seva física, Aristòtil establí postulats o principis a partir dels quals procedí a deduccions sistemàtiques seguint els canons de la lògica més estricta, canons que ell mateix elaborà amb detall. Cal dir que els postulats o principis dels diferents capítols de la ciència aristotèlica procedien sempre de l'observació de la natura, moltes vegades de quantitats ingents d'observacions; procedien de la realitat exterior que Aristòtil observà amb ulls penetrants però sovint a través de tels espessos de prejudicis, en particular en temes que als químics ens interessien, com quan, discrepant de les intuïcions de Demòcrit (~460 - ~360 aC) admeté la continuïtat de la matèria, com quan acceptà els quatre elements primordials d'Empèdocles d'Agrigento (492-435 aC), l'aire, el foc, l'aigua i la terra, com quan introduí el cinquè, la quinta essència o èter (que sobreviurà fins a les portes del segle XX), com quan considerà transferibles les propietats de la matèria, com quan cregué descobrir que la natura té horror al buit.

#### 1.4. L'ÈPOCA HEL·LENÍSTICA: EL NAIXEMENT DE L'ALQUÍMIA

---

Quan, a l'època hel·lenística, la cultura grega entra en contacte a Egipte o a Babilònia amb cultures més orientals es produeix bruscament un gran floreixement cultural, polifacètic, amb una ex-

pansió enorme de les ciències naturals, com a fruit d'allò que podríem anomenar la liberalització que resultà del trencament dels murs d'aïllament dels recintes sagrats on s'havien acumulat durant mil·lennis coneixements reservats, ara difosos per la influència dissolvent dels grecs, lliurepensadors per no dir llibertaris, capaços de discutir al carrer totes les doctrines i totes les opinions. Són d'aquesta època innovacions múltiples de caràcter pràctic o aplicat que exigeixen mesuraments i càlculs diversos. Es produeixen intents de quantificació d'algunes propietats de la matèria, com, per exemple, la densitat o el pes específic dels líquids o dels sòlids, del qual ja havien parlat en èpoques més antigues Arquímedes i Hipòcrates (460 aC - ?), però ara és Claudi Galè (130-200), entre d'altres, qui en fa patent l'interès, i Sinesi (370-413) qui descriu un hidròmetre o densímetre ben anàleg als actuals, del qual després es perdé el coneixement, i no fou fins al segle XVII que Robert Boyle pogué reinventar l'artefacte. És en aquest ambient on del contacte entre la filosofia grega, d'una banda, i la mentalitat que deriva del conreu de les «ciències» místiques, secretes, de les cultures orientals, d'altra banda, neix l'alquímia. Aquesta, que es caracteritza per la pretensió d'obtenir or i argent a partir de metalls bàsics i d'obtenir un elixir que garanteixi salut, joventut i llarga vida, comporta la realització d'experiments conscients suportats per allò que podríem anomenar ja teories. Alguns volen considerar l'alquímia només com una protoquímica, però de fet és molt més, és tota una composició mental que determina una posició activa enfront de les diverses formes de la creació, un afany de perfeccionar la creació o de completar-la segons les orientacions que va marcar Déu en un principi, i les vies per a aconseguir-ho són tant el perfeccionament de la matèria com el perfeccionament personal global —intel·lectual, moral i físic. Això sí, els treballs a què se sotmet l'alquimista serveixen per a desenvolupar operacions i instruments de laboratori i per a acumular coneixements sobre substàncies que en conjunt seran útils per a l'eclosió de la química pròpiament dita.

### 1.5. L'OCCIDENT CRISTIÀ: OXONIANS I NOMINALISTES

---

La filosofia d'Aristòtil s'introduí a l'occident cristià, on provocà problemes amb la doctrina agustiniana dominant fins que Al-

bert el Gran (1206-1280) i Tomàs d'Aquino (1225-1274), ambdós dominicans, l'assimilaren dins de la gran síntesi aristotèlico-escolàstica de la ciència teològica. Amb això, també la física i la cosmologia d'Aristòtil caigueren sota el mantell protector de l'Església, i pretendre discutir-les esdevingué inútil i amb el temps també perillós quan l'Església hagué posat en moviment els seus ens repressius. Nogensmenys, la idea aristotèlica que les propietats són quelcom independent de la quantitat i, en conseqüència, no susceptibles de quantificació fou discutida molt aviat. Fou discutida, en part, per influència de les escoles mèdiques [2, 3], en especial per la de Montpeller, on Arnau de Vilanova (1238-1311) composà els seus *Aphorismi de gradibus*, que encaixen amb la teoria dels graus de l'àrab Alkindi i amb allò que esdevindria la llei de les proporcions numèriques de Tomàs Bradwardí (1290-1349). També Ramon Llull (1232-1316) fou sensible a aquestes influències farmacològiques que propugnen la teoria dels graus quan va escriure *De levitate et ponderositate elementorum*. En una major part, però, fou discutida a partir d'imperatius sorgits de l'especulació filosòfica mateixa, segons iniciaren professors d'Oxford com Robert Grosseteste (1175-1253) [4], promotor dels estudis científics i fundador de l'escola experimental en aquesta Universitat, i introductor dels mètodes matemàtics en l'estudi dels fenòmens naturals, i com el més insigne dels franciscans de l'època, Roger Bacon (1214-1294), que aprofundí aquestes idees o tendències i que féu experiències d'alquímia i d'òptica, que en el seu text *Antidotarium* articulà ja tota la teoria de la gradació de les qualitats, que atacà directament la posició filosòfica d'Aristòtil, els llibres del qual ell hauria cremat, i recomanà mirar directament el món en lloc de llegir autoritats dubtoses. Aquestes idees foren seguides a Oxford mateix per professors com els franciscans Tomàs Bradwardí, ja esmentat, matemàtic, autor d'un tractat sobre les proporcions i les lleis que les regeixen, i Guillem d'Occam (~1290-1349), renovador del nominalisme, teòric del mètode inductiu de la ciència experimental —que s'ha de bastir a partir de l'observació de realitats singulars—, crític del mètode deductiu i defensor de la llibertat de l'investigador en matèria de doctrines de física que no es refereixen a la teologia. A la Universitat de París, els nominalistes adoptaren aquestes línies de pensament, començant per Joan Buridan (1300-1358) i Nicolau d'Oresme (1323-1382), també franciscans. El primer estudià les lleis del moviment, discutí la possibilitat



del moviment de rotació de la Terra i admeté la unitat de les lleis físiques que regeixen els espais celestes i les regions sublunars o terrestres. El segon, deixeble seu, va anar molt més enllà, i a partir del concepte de la relativitat del moviment acceptà que la Terra gira sobre el seu eix, amb arguments similars als que molt després faria servir Galileu. Entre els uns i els altres constituïren una escola de pensament que va anar introduint durant el segle XIV la idea que les propietats són mesurables i que s'han de mesurar experimentalment, que la ciència s'ha de construir per via inductiva a partir dels experiments i que l'expressió matemàtica dels fenòmens pot contribuir a llur interpretació i a l'esclariment de llurs causes. No obstant això, fou una línia de pensament escolàstica, centrada en la retòrica o la dialèctica, i d'experiments, en realitzà ben pocs, i de mesuraments experimentals encara menys, entre d'altres raons, a causa de la poca varietat dels instruments de mesura disponibles i del caràcter primitiu d'aquests. Aquesta escola de pensament, però, obrí la via que féu possible el treball dels físics del segle XVII, amb Galileu al capdavant.

## 1.6. L'ALQUÍMIA MEDIEVAL: EL *TESTAMENTUM* [2]

---

Simultàniament, es produeix a l'occident cristià una florida de l'alquímia, que ha arribat d'orient mitjançant les traduccions àrabs dels autors antics. D'entre els filòsofs cristians ja esmentats, Roger Bacon i Albert el Gran foren indubtablement conreadors d'aquest art, i és amb aquest títol que figuren, com Ramon Llull, en obres de referència com *Das Buch der grossen Chemiker* [5]. Però cal dir que tota l'activitat experimental de l'alquímia, o gairebé tota, fou simplement qualitativa. En principi, l'alquimista no fa mesures, l'alquimista es deixa influir per la matèria o per les seves transformacions només a través dels sentits. Vol obtenir or, i arriba a anomenar-lo l'or dels filòsofs o l'or filosòfic —proveït d'una virtut o capacitat d'acció perfeccionadora— a fi de distingir-lo de l'or comú, inert, que és el susceptible als procediments docimàstics.

L'ús de la pesada com a operació química no ultrapassà, sembla, la de l'anàlisi dels metalls preciosos. Les operacions de síntesi química, totes les operacions de les reaccions del laboratori alquímic, des del naixement de l'alquímia i al llarg de tota l'edat mitjana, es realitzen generalment a ull: se n'afegeix un raig més, un polsim

més, es mira què passa, s'observa el resultat, que s'ensuma, que es tasta si cal... Si bé el mesurament és la clau que obre les portes de l'intel·lecte, l'observació pels sentits il·lumina la sensibilitat i mobilitza els diversos estrats de la consciència, i és precisament això el que l'alquimista persegueix. Teofrast (327-287 aC) descriví ja l'assaig de l'or mitjançant la pedra de toc. Aquest és un procediment que permet quantificar sense haver de mesurar, només per comparació visual de dues empremtes, la que fa l'aliatge en examen sobre el jaspi o la basanita i la que hi fa l'agulla o palleta patró; és a dir, que retorna al reialme dels sentits allò que la copel·lació o la cementació reservaven al de la balança.

En cert sentit, els alquimistes medievals es comporten com a més addictes a Aristòtil que tots els escolàstics oxonians i nominalistes que hem esmentat abans, que havien sotmès a crítica els aspectes de la física aristotèlica relatius a la consideració de les qualitats com a «natures essencials» no susceptibles de mesurament. Prendrem com a exemple paradigmàtic el llibre del segle XIV de títol *Testamentum*, del qual existeix un exemplar de text bilingüe en català i en llatí a la biblioteca del Corpus Christi College, d'Oxford, llibre que fou falsament atribuït a Ramon Llull i que ha estat estudiat magistralment per l'erudita florentina Michela Pereira, que el considera un dels vehicles més autèntics, complets i desenvolupats per a la recerca alquímica en el seu sentit més profund, el de la recerca d'un operador universal de la perfecció material, superat ja l'objectiu merament metal·lúrgic que tenia als orígens. Veurem que, en relació amb el tema concret que estudiem aquí, aquest text només dóna referències quantitatives molt vagues quan descriu la seqüència d'operacions que constitueixen l'*opus*, i encara algunes semblen incloses per tal d'impossibilitar cap mesurament, per exemple, quan diu que no és la *quantitat ponderal* de cada element allò que interessa saber de la mescla reaccionant, sinó la *raó quantitat/virtut* adequada, sense donar cap definició del terme *virtut*, perquè se'l suposa tan ben entès com el terme *pes*. La descripció de tot el procediment complex que constitueix l'*opus* alquímic es fa emprant termes genèrics lligats a l'aspecte visual i a la consistència tàctil de la mescla, el seguiment de les operacions s'ha de fer mitjançant només l'observació dels quatre colors fonamentals (negre, blanc, groc i vermell), que, d'altra banda, semblen no correspondre gaire a realitats objectives. En el *Testamentum* es treballa ja amb el *mercuri* i el *sofre filosòfics*, als quals després Paracels

afegirà la *sal* per completar els *tria prima*, els tres principis o cossos primaris, que representen, respectivament, l'esperit, l'ànima i el cos continguts en els receptacles o les matris formats pels quatre elements aristotèlics. L'alquímia es constituí com a ciència experimental en el sentit que Roger Bacon, alquimista, havia donat a aquest terme, és a dir, el d'articulació entre raó i experiència i de recurs al testimoniatge de la natura per a la comprovació última de tot saber, però sense que l'activitat alquímica tingués cap afinitat amb el «mètode experimental» de Galileu, ja que li manquen absolutament l'estructura recurrent hipòtesi/comprovació i els procediments de quantificació. Per a l'alquimista, el terme *experiència* es refereix més aviat a la qualitat visiva, intuïtiva del coneixement, i aquest és, per a l'alquimista, la descoberta d'un ordre intrínsec a la natura, manifestat mitjançant senyals sensibles, entre ells els colors, la successió dels quals en l'*opus* fa visible la regularitat del *cur-sus naturae* i mitjançant els quals «l'artífex caut aprèn a administrar en la pràctica allò que la natura li ha ensenyat, per tal que sàpiga governar la matèria».

Els sentits corporals són, en efecte, els instruments primaris disponibles per l'home per a fer-se càrrec de la realitat del món material que l'envolta, per a fer l'inventari de les qualitats de les parcel·les del món exterior sobre les quals fixa la seva atenció, no solament per dictaminar la mena de qualitat que les afecta, sinó també, quan això és possible, per expressar-ne el grau, si és que les qualitats són susceptibles de graduació. Els sentits corporals amb freqüència enganyen el seu posseïdor, fins al punt que no es pot dir si no és aquest qui és posseït per aquells, però d'això l'home no se n'adonarà fins més endavant; ara de moment viu en el gaudi de sentir-se'n l'amo, i, per tant, amo del coneixement d'aquelles parcel·les del món les propietats de les quals ha captat a través dels sentits. El món del pensament, el que conté tot allò que en aquell temps era considerat ciència, partia d'altres premisses: els universals hi són presents, pesants, fins i tot per a l'alquimista mateix, com també les idees innates, i les regles de la lògica, estrictes, no permeten de fugir d'allò contingut en els axiomes; però, independentment, són els sentits els qui forneixen a l'home tot d'informació sobre el món exterior que no raja sola dels esquemes de la ciència oficial, de l'escolàstica de les universitats. I és, la dels sentits, una font addicional de gaudi: l'accés, a través dels sentits, cap a fragments del món imprevistos i impredecibles, aliens si voleu a la ciència admesa avui a

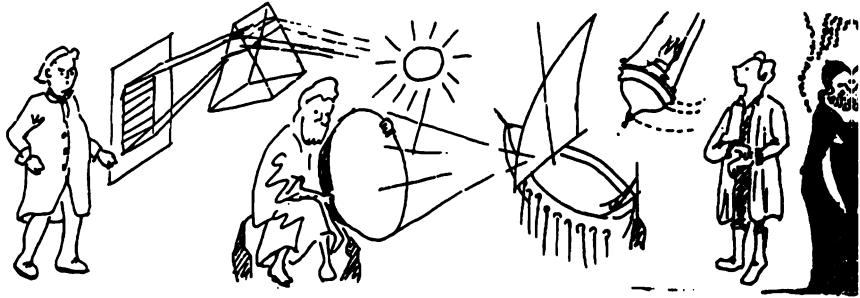


FIGURA 1. Gegants en la història de l'art i de la ciència del mesurament: Isak Newton, Arquímedes, Galileo Galilei (segons la pintura de Luigi Sabatelli, 1772-1829), Ramon Llull (segons la miniatura de la *Vida Coetània* de Karlsruhe), Carl Friedrich Gauss, Antoine Laurent Lavoisier i Mme. Lavoisier (segons la pintura de J. L. David, 1748-1825), Henry Cavendish (segons un autorretrat seu) i Jöns Jakob Berzelius (segons un retrat d'autor desconegut).

les aules; ningú no pot, però, impedir el vol de la imaginació, que avui ens descriu ja clarament el dia futur quan les aules hauran d'obrir-los les portes. L'alquimista coneix allò que toca amb les mans, allò que afecta el seu olfacte o el seu gust, allò que veu amb els seus ulls; és un realista mogut per uns ideals de perfecció, i el camí que l'hi mena està marcat per unes fites que es distingeixen per llurs colors. Serà, per les circumstàncies històriques, arrossegat vers regions culturals progressivament més allunyades del reialme dels sentits primaris, en alguns casos pertanyents al reialme dels sentits obnubilats pels efluis de qui sap quins principis; en d'altres casos pertanyents a la zona difusa que hi ha més endins de la consciència i l'intel·lecte. Tot procedeix, però, de l'embraguesa del món de les qualitats i de les amples zones indefinides entre qualitat i qualitat, que reclamen xifres, amb decimals i tot, però que en aquell moment històric l'adepte no pot fornir, ni vol. El món físic real, per ara, és un món qualitatiu, només qualitatiu, amb la qual cosa l'home, per ara, en té prou, ja que pot captar realitats, pot descriure, pot classificar. Només una minoria de clarividents, en la seva majoria frares franciscans —que, com hem vist, vorejaven l'heretgia—, és insatisfeta amb aquesta situació i pretén entrar en el món quantitatiu, per al qual l'home no està preparat encara, i que finalment l'ha de conduir als camps fèrtils del materialisme a ultrança on, però, algunes belles plantes s'han marcit.



És interessant remarcar que l'autor desconegut del *Testamentum* és obert també a les discussions medicoescolàstiques ressenyades més amunt, i en alguns moments del text empra el llenguatge del mesurament, precisament el de la *intensio et remissio formarum seu qualitatum*, o de la *latitudo formarum* (en la terminologia oxoniana *forma* era qualsevol quantitat o qualitat variable de la natura: el moviment local, la calor, la llum, les qualitats de tipus més divers), i també el de les *gravitas et levitas* que hem vist tractat per Ramon Llull; en resum, el de la gradació dels elements. En particular, l'autor del *Testamentum* empra aquest llenguatge quan es refereix breument a la conveniència de mesurar el producte de l'art alquímic, si és que n'hi ha algun, de producte, i, sobretot, a la conveniència de mesurar l'energia que aquest pot desenvolupar. Malgrat aquesta referència, tota la informació quantitativa alquímica es manifesta en frases com la següent: «cal que els elements siguin mesclats segons proporcions determinades i basades en una mesura geomètrica definida», i prou.

## 1.7. NICOLAU DE CUSA

Com hem indicat, la doctrina dels dominics acabà esdevenint l'oficial de l'Església, i, convertida en l'esquelet de l'escolàstica, fou acceptada globalment a les universitats, on conseqüentment la física d'Aristòtil esdevingué matèria no discutible i hi fou ensenyada durant segles, fins al canvi de situació que es produí, ja entrat el segle XIX, quan la reforma universitària que havia iniciat Karl Wilhelm von Humboldt (1767-1835) s'estengué per tot Europa per obra de Napoleó Bonaparte (1769-1821), reforma que no resultà, però, tan

profunda com els seus promotors haurien volgut ni com hauria estat desitjable per al bé general. La doctrina dels franciscans, en pugna amb l'anterior, obrí, en canvi, portes i finestres al pensament, des d'on aquest podia abocar-se als terrenys on floriria la nova ciència. Si, per a problemes purament físics, Nicolau d'Oresme acceptà solucions divergents de les considerades matèria de fe per la doctrina oficial, però acabà prenent aquestes solucions només com a expansions intel·lectuals que no afectaven els pilars incommovibles d'aquella doctrina, només vuitanta anys després, Nikolaus Krebs, conegut per Nicolau de Cusa (1400-1464), desenvolupà elucubracions del mateix tipus amb més profunditat i portant més lluny la deducció lògica, i això amb tota l'alegria del món i amb tota la confiança en la força de la raó humana, ja que considerava que eren independents de la matèria de la fe i que no calia preocupar-se de les discrepàncies. És el ferment revolucionari de Nicolau de Cusa que fructificà en Kepler, i després en Galileu. Des de l'època renaixentista, els conreadors de la física moderna, la que dominarà el futur, resideixen lluny de les aules universitàries. Van haver de començar, però, per recuperar la filosofia pitagòrica i per recórrer a la metodologia d'Arquímedes (287-212 aC) com a eines per a fer possible l'enfrontament amb Aristòtil. Així, Nicolau de Cusa, seguint Pitàgores reivindica el triangle equilàter enfront de l'esfera aristotèlica com a figura geomètrica de la màxima perfecció, però el llast de la tradició és pesant i l'esfera continua vigent, i de les «esferes celestials», que segueixen fent voltes, encara en parlen ara alguns poetes (evidentment hereus d'una retòrica depassada). Johannes Kepler mateix (1571-1630) encara parlà de l'«harmonia de les esferes», i volgué que les raons entre els radis de les òrbites planetàries —esferes del cristall més transparent, a cadascuna de les quals, com la gemma més preciosa, hi ha encastada la lluminària d'un planeta— quadressin amb els intervals musicals més elementals, tal com segles abans Pitàgores, segons diuen, hi havia volgut fer quadrar les raons entre els nombres enters senzills. I això ho pretenia fer Kepler, aquell qui, aprofitant les mesures de l'òrbita de Mars recollides amb tota la cura per Tycho Brahe (1546-1601), aconseguí d'establir que és el·líptica aquesta òrbita i les dels altres planetes, de formular les lleis que regeixen el moviment d'aquests al llarg de llurs òrbites i d'assentar, així, un dels pilars més sòlids per a sostenir la física moderna. Com molts segles enrere, també en aquesta època de Tycho Brahe i de Kepler, l'astronomia ha estat pionera en les arts de la mesura. A poc a poc,

aquestes arts també s'introduiran i s'establiran en el camp de la física general. En el de la química, en canvi, l'entrada en el món quantitatiu serà molt més tardana [1, 6a]. De fet, des del començament, com hem vist, la química ha seguit unes altres vies.

## 1.8. PARACELS

---

Un pas endavant important el donà l'alquímia en arribar al segle XVI, amb Theophrastus Bombastus de Hohenheim, conegut amb el nom de Paracels (1493-1541), metge i astròleg, considerat per alguns analistes, com C. G. Jung (1875-1961), abans que res més alquimista [7, 8]. Fins a Paracels, l'alquímia fou un camp d'activitat complet, clos en ell mateix, que a través de l'estudi de les propietats de la matèria i de les seves transformacions perseguia finalitats filosoficoreligioses o eticoascètiques. Paracels marcà un nou objectiu a aquesta branca de l'arbre de la ciència: el de recercar les propietats fisiològiques o bioquímiques de les substàncies, principalment dels metalls i de llurs sals, amb la finalitat de posar a punt medicaments nous, exigits per la medicina d'aquell autor, innecessaris per a la medicina de sempre, la de Galè, la d'Avicenna (980-1037). Podem, doncs, fixar en Paracels l'aparició d'un nou caràcter de les activitats químiques incloses dins del conreu de l'alquímia, el caràcter aplicat o, dit amb més precisió, el caràcter finalista orientat a la resolució d'algun problema concret plantejat per branques alienes a la ciència.

No és aquest el lloc d'analitzar la figura turbulenta de Paracels, exemple arquetípic de personalitat renaixentista en la qual al respecte a les arrels de la tradició se sumen totes les inquietuds produïdes per la nova manera de considerar la persona. Només volem assenyalar l'impacte que produí sobre l'alquímia, del qual resultà, de fet, la divisió d'aquesta en dos camins divergents. Mentre uns adeptes continuaren en la línia tradicional que, desproveïda cada vegada més del suport material que li donava l'experimentació, començà a transcórrer per la via que condueix al reialme de les ciències ocultes, uns altres adoptaren com a objectiu principal l'estudi de les aplicacions mèdiques de les substàncies i donaren naixement a l'anomenada *iatroquímica*, que, temps després, desembocà en la química. Aquesta nova orientació produí ja, com veurem, assaigs balbucients de mesuraments, almenys de masses o pesos, però en

el moment de l'activitat frenètica de Paracels la concepció aristotèlica de la qualitat com a incompatible amb la quantificació es mantingué plenament vigent entre els alquimistes, malgrat el renaixement del neoplatonisme, del neopitagorisme i de l'antic paganisme de l'esperit. Així, Paracels mateix, tractant, com a metge, de la dosificació dels medicaments, escriu:

No s'ha d'administrar la medicina pel pes, sinó per altres mesures. Qui podria pesar la resplendor del Sol, qui l'aire, qui l'*spiritum arcanum*? Ningú [...]. La medicina ha d'actuar en el cos com un foc [...] i ha d'impulsar la seva essència en les malalties com el foc en un munt de llenya. El secret d'aquesta acció del foc ha de regir també sobre això que anomenem *dosi*. Ja que, com seria possible pesar el foc necessari per a cremar un munt de llenya? No, tampoc el foc no es pot pesar! Però heu de saber que una guspira pesa prou per a incendiar tot un bosc, una guspira que manca de tot pes [...]. De la mateixa manera que la guspira es comporta respecte a la llenya, que segons el seu abast es fa gran o petita, així heu de manipular la medicina, per tal de receptor-la al cos segons el volum de la malaltia. Però, qui podria indicar un pes determinat per a tal cosa? Ningú!

## 1.9. LES ARTS MECÀNIQUES: GEORGIUS AGRICOLA

Una idea de l'efervescència intel·lectual de l'època de Paracels la poden donar els noms d'alguns dels seus contemporanis: el prece-diren de poc Nicolau Copèrnic (1473-1543), Albrecht Dürer (1471-1528), Vannocio Biringucio (1480-1539); foren rigorosament contemporanis Georgius Agricola (1494-1555), François Rabelais (1494-1553) i Hans Holbein el Jove (1497-1543); el seguiren pocs anys després Bernard Palissy (1510-1590) i Andrea Palladio (1508-1580). Entre aquests, destaquen alguns tècnics o artesans conreadors de les arts mecàniques, cap dels quals es considerava un científic; en els seus llibres exposaven *què s'havia de fer* i *com s'havia de fer*, mai no elucubraven sobre el *per què s'havia de fer* d'aquella manera, ja que la construcció de teories era cosa dels científics, i aquests, escolàstics tots ells, seguien menyspreant aquestes arts. Els arquitectes potser foren els primers a elaborar quelcom semblant a una teoria; ja abans d'Andrea Palladio ho havia fet Leon Battista Alberti, «l'ull alat» (1404-1472). Els altres escriviren textos pràctics útils per a artesans, tècnics o artistes, com el de Dürer *Underweysung der Mes-*



sung, sobre construccions geomètriques; com els de Biringucio *De Pyrotechnia* i *Il modo di fondere, spartire e congiungere metalli*, sobre metal·lúrgia; com el de B. Palissy de títol *Discours admirable de l'art de la terre, de son utilité, des esmaux et du feu*, sobre diversos aspectes de la fabricació de la ceràmica. Entre tots, volem destacar el tractat de Georgius Agricola, *De re metallica* [9], publicat el 1556, un any després del traspàs del seu autor, on es descriu tot el que fa referència a l'extracció de minerals i a la preparació dels metalls, sistemàticament i amb un detall tan exhaustiu que avui Agricola és considerat per uns el pare de la mineralogia, i per altres, el pare de la ciència de la metal·lúrgia. En el seu el llibre setè, Agricola tracta de l'anàlisi de minerals i de metalls i descriu les operacions per a l'anàlisi quantitativa per via seca (la determinació del metall en els seus minerals i la seva determinació en aliatges comercials) dels metalls següents: or, argent, coure, plom, estany, bismut, mercuri i ferro. Aquí, Agricola descriu els tres tipus de balances que emprà per a fer les mesures de masses. A la del primer tipus es pesen el plom i els fundents, i pot acceptar una càrrega màxima de vuit unces (mitja lliura) a cada platet. La del segon tipus és més delicada; serveix per a pesar la mostra que s'ha d'analitzar, i la seva càrrega màxima és d'un *centipondium* de l'escala menor (o sigui, d'un dracma, 51,5 grans) a cada platet. Finalment, la del tercer és la més delicada de totes; s'utilitza per a pesar el botó d'or o d'argent (o d'un altre metall) resultant de l'anàlisi; es conserva protegida dins d'una caixa. En el capítol de la via humida no descriu cap altra operació analítica que la separació d'or i plata amb àcid nítric. Al llibre dotzè tracta amb molt detall els procediments de preparació tècnica d'alguns àcids, algunes bases i sals, sense donar, però, cap indicació de quantitats de matèries primeres ni de rendiments. Resumint, aquest és, doncs, un text del segle XVI en què els mesuraments químics —per cert, força elaborats— que s'hi descriuen són només els gravimètrics emprats en l'anàlisi aplicada a la metal·lúrgia. Són, però, procediments tan elaborats que han de respondre necessàriament a una llarga tradició d'operaris analistes conscients, com queda clar si es tenen en compte altres publicacions precedents de començament del mateix segle XVI, el *Nützlich Bergbüchlin* i el *Probierbüchlein*, obres anònimes de les quals es coneixen edicions successives que van introduint millores en les manipulacions químiques. Són llibrets de caràcter pràctic, que contenen instruccions per a analistes més o menys principiants.

De la preocupació d'Agricola per les qüestions del mesura-

ment (no solament en química analítica, sinó també en topografia i en enginyeria de mines), n'és bona prova el llibre que publicà el 1533, de títol *De mensuris et ponderibus*, a l'editorial Froben de Basilea, d'on Erasme de Rotterdam (1469-1536) era el director de publicacions.

Els textos d'Agricola no tingueren, però, cap repercussió fora de l'àmbit concret per al que foren escrits, en particular no produïren cap impacte en el món científic de l'època perquè, encara que actualment el *De re metallica* és considerat una pedra miliar que separa dues èpoques, la realitat és que en el seu moment passà desapercbut per als universitaris d'aquell temps, que eludien els terrenys pantanosos de les arts mecàniques. No fou fins a un centenar d'anys més tard que Galileu començà a prendre en consideració científicament les dades aportades per tècnics, per artesans o per empiristes com Agricola.

### 1.10. GALILEO GALILEI

---

Abans de reemprendre la discussió del progrés de l'art de mesurar tal com és aplicat en química, hem de comentar, encara que sigui breument, alguna de les aportacions de Galileo Galilei (1564-1642). Si aquest pot ésser considerat el fundador de la ciència moderna, és perquè n'estableix una metodologia nova, basada en la matematització i l'experimentació, que forneix uns criteris nous de veritat científica i que permet de trencar totalment amb les bases metafísiques de la ciència medieval i renaixentista [10], segons la qual la física, en aquella part en què es fonamenta en les percepcions sensibles, és incompatible amb la matematització. Una física de les qualitats, en què el coneixement s'adquireix a través de dades sensibles i experiència (o sentit comú), no pot acceptar de substituir aquelles propietats per abstraccions geomètriques, és a dir, quantitats. La matemàtica no pot expressar la qualitat *essencial* dels cossos, ni tampoc els seus canvis. Hem vist com professors d'Oxford i nominalistes de París discutiren aquest punt de vista tot cercant justificació en la filosofia neoplatònica o neopitagòrica, segons la qual les figures geomètriques i les xifres són entitats reals que pertanyen al món de les idees, i la matemàtica té una funció metafísica com a expressió d'una realitat subjacent als fenòmens. El mateix Kepler, que valorava l'observació experimental com a criteri de veritat científica al mateix nivell que ho féu Galileu, encara conservava aquesta visió pitagòrica d'una

harmonia universal expressable amb xifres. Per a Galileu, en canvi, la qualitat deixa d'ésser el nucli del raonament científic; per a ell, les qualitats captades directament pels sentits o les «natures essencials» aristotèliques poden expressar-se en funció d'unes altres qualitats d'ordre diferent, els estímuls físics de les quals siguin mesurables amb senzillesa i siguin susceptibles de contrastació empírica. Galileu recorre a la matemàtica no per la seva funció metafísica sinó per la seva funció tècnica, com a ajuda de la lògica; per a ell, el recurs a la matemàtica és un cànon metodològic, com ho és el recurs a l'experiment. Si en el pensament platònic el món físic real només és una còpia imperfecta del món de les idees, per a Galileu el món físic real és un entramat d'entitats matemàtiques amb un conjunt de lleis reguladores, les quals poden ésser descobertes amb certesa per l'experimentador. La conceptualització teòrica matemàtica i lògica co-existeix en Galileu amb tota la tradició experimental disponible: aprofita, doncs, les dades procedents dels artesans i tècnics renaixentistes que hem comentat abans; per primera vegada són acceptades les arts mecàniques al nivell científic de la investigació especulativa.

De les contribucions concretes de Galileu a la nova ciència no és aquí el lloc de parlar-ne. Destacarem només el seu paper com a autor d'aportacions que milloraren substancialment l'art de mesurar i els instruments de mesura. Recordarem, per contrast, el cas ben conegut de quan, poc atent a la cerimònia religiosa a què assistia, volia mesurar el període del moviment pendular de la gran làmpada de la catedral, tot prenent com a instrument de mesura del temps el batre de les seves pulsacions. Probablement aquesta anècdota que agrada de contar als autors de llibres d'història de la ciència dirigits al gran públic, no és significativa d'altra cosa que de les ganes que tenia Galileu de mesurar un fenomen que estava observant en unes circumstàncies en què no tenia a mà cap altre instrument millor. El fet és que en aquell temps l'exactitud i, molt menys, la precisió de les mesures eren conceptes que no havien estat encara ni tan sols definits.

### 1.11. JOAN BAPTISTA VAN HELMONT [11a]

---

De l'obra de Paracels, com ja hem vist, derivà la *iatroquímica*, que utilitzava la química en ajuda de la medicina per a la recerca de productes inorgànics útils com a medicaments. Així, doncs, molts

dels que seguiren aquesta via eren metges o apotecaris, i la major part de la recerca iatroquímica fou feta a les rebotigues de les farmàcies. Es produí un altre canvi: els nous coneixements adquirits i els nous productes farmacèutics havien d'ésser divulgats entre els practicants de la classe mèdica, de manera que allò que fins a Paracels havia estat matèria reservada als adeptes o als iniciats s'havia de convertir en una disciplina que pogués ésser ensenyada a classe, si se li donava una forma metòdica que fos didàctica. Així, alguns dels iatroquímics més destacats, com Andreas Libavius (1540-1616), Jean Beguin, Etienne de Clave, Christopher Glaser i Nicholas Lémery (1645-1715), es convertiren en autors de llibres de text. El de Libavius, publicat el 1597, duia encara el títol d'*Alchemia*; el de Lémery, del 1675, ja es deia *Cours de chimie*.

Un dels iatroquímics més importants és Joan Baptista Van Helmont (1577-1644), contemporani absolut de Galileu, els treballs del qual exerciren influència considerable fins i tot en Boyle i en Newton. S'autoqualificava de «filòsof pel foc», i a diferència de Paracels deixà d'acceptar la teoria dels quatre elements i postulà l'existència de només dos principis dels cossos: l'aigua i el «ferment». L'element aire és un medi purament físic que no participa en transmutacions; el foc és un agent de transformació, no un element. Igual que la terra, és creat per l'acció de ferments sobre l'aigua.

Van Helmont era un bon experimentador, que realitzava els experiments amb cura. Dintre de les seves possibilitats, procurava evitar totes les causes d'error, i sabia portar un bon control de les condicions experimentals. Molts dels seus experiments eren realitzats quantitativament, és a dir, amb un control rigorós de les masses dels reactants participants. És famós i àmpliament conegut l'experiment que realitzà per demostrar que l'aigua és l'element primordial i únic del qual procedeix tot: l'experiment del creixement d'un arbre. És interessant observar que aquest experiment ja havia estat si no realitzat, sí almenys pensat per Nicolau de Cusa dos-cents anys abans, qui el va descriure al seu llibre *Idiota* amb les paraules següents [4]:

[...] Si una persona posés cent lliures de terra en un test gran, després agafés algunes herbes i llavors i les plantés o sembrés en aquest test, i després les deixés créixer tot el temps que calgués fins que n'obtingués un centenar de lliures [aquí *Idiota* ha oblidat de dir que les regués de tant en tant], trobaria que la terra no havia disminuït més que molt poc

quan la tornés a pesar, de la qual cosa podria treure la conclusió que totes les herbes esmentades havien obtingut el seu pes de l'aigua. Per tant, les aigües que havien impregnat o engrandit la terra van atreure una terrestreitat, i per l'acció del sol sobre l'herba foren condensades en herba. Si aquestes herbes fossin reduïdes a cendres, no podries tu endevinar, per la diversitat dels pesos de tot, quanta terra trobaries més de les cent lliures, i trauries aleshores la conclusió que l'aigua ho va produir tot? Perquè els elements són convertibles els uns en els altres per parts, tal com observem en el vidre posat a la neu, on veiem l'aire condensat en aigua, que hi llisca.

En aquestes frases de Nicolau de Cusa hi ha implícita la llei de la conservació de la matèria. Van Helmont ímplicitament també accepta aquesta llei. En el seu experiment segueix al peu de la lletra la recepta transcrita, només que utilitza un esqueix de salze, que pesa 5 lliures, en lloc del manat d'herbes, i que el rega amb aigua destil·lada cada dia. Fa servir 200 lliures de terra (que pesa un cop dessecada a pes constant). Al final, després de cinc anys, l'esqueix s'ha convertit en un arbre que pesa 164 lliures, i tot l'increment de pes procedeix de l'aigua. Crema el salze i observa que es desprenen gasos i resta una mica de terra (cendra); ambdós, gas i terra, s'han d'haver format també a partir de l'aigua.

Van Helmont realitzà mesures de massa i experiments gravimètrics; en el camp de la química pot ésser considerat l'iniciador del mètode experimental quantitatiu, que acabarà transformant aquesta disciplina en una ciència moderna. En els seus experiments amb gasos (van Helmont fou el descobridor del diòxid de carboni, que anomenà «esperit silvestre»), en canvi, no va poder fer un pas anàleg, ja que no aconseguí de retenir-los per tal de sotmetre'ls a mesura.

## 1.12. ROBERT BOYLE

---

No amb gasos produïts al laboratori, sinó amb aire ordinari, Robert Boyle (1627-1691) fou capaç d'establir la llei  $PV = \text{constant}$ , a temperatura constant, i l'abat Edme Mariotte (1620-1684), poc després, independentment, també. Evangelista Torricelli (1608-1647), Blaise Pascal (1623-1662) i Otto von Guericke (1602-1686) havien estudiat l'aire a baixes pressions, fos al buit baromètric, fos a les pressions obtingudes amb les bombes de

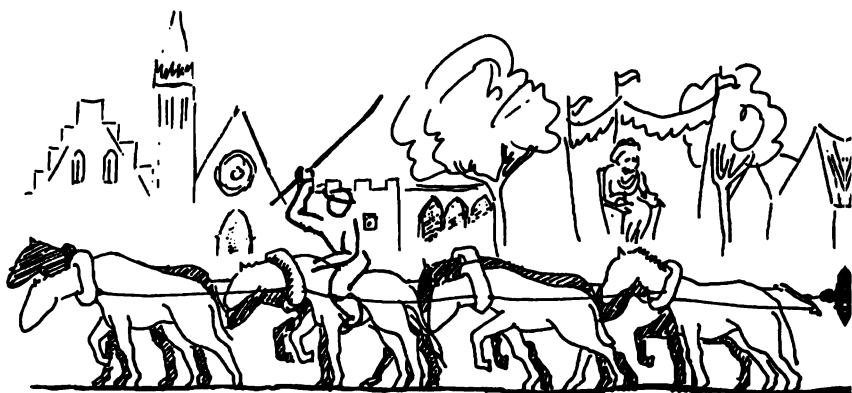
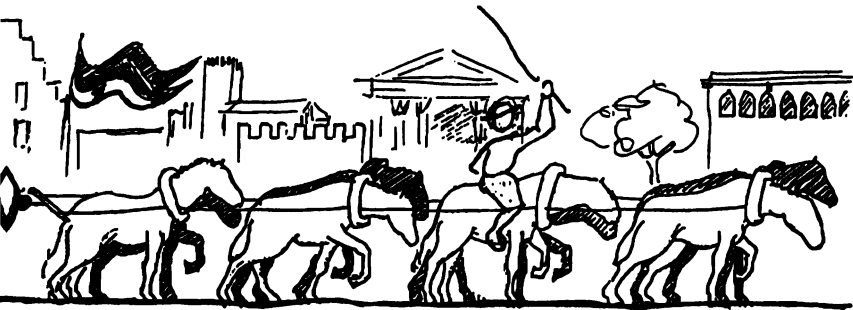


FIGURA 2. L'experiment d'Otto von Guericke a Magdeburg (1674): la natura ja no té horror al buit; les baixes pressions esdevenen assequibles a la ciència.

buit ideades pel burgmestre de Magdeburg. És amb aquest aire, confinat en un recinte clos sota altures diverses de columna d'aigua, que Boyle féu les mesures que li permeteren d'establir una llei que els físics consideren seva i els químics nostra, llei que el mateix Boyle interpretà postulant un embrió de teoria cinètica corpuscular dels gasos. Boyle procurà, com Van Helmont abans, de treballar curosament en absència de qualsevol mena de causa d'error determinat, però no féu servir cap procediment de tractament o reducció d'errors experimentals aleatoris, l'existència dels quals, d'altra banda, encara no havia estat reconeguda en el seu temps, i el tractament estadístic dels quals no començaria a desenvolupar-se fins a començaments del segle XIX. Boyle publicà els seus resultats en forma de taula amb tres columnes: a la primera figuren les pressions (avaluades a partir de l'altura de columna d'aigua); a la segona, els volums mesurats; a la tercera, els valors dels volums que resulten de calcular-los segons la llei de proporcionalitat inversa. Podem considerar que aquest és, doncs, el primer exemple de modelització macroscòpica que figura a la literatura química: no és solament la descripció del comportament d'un sistema amb una equació matemàtica, sinó la substitució del sistema per l'equació.

Una altra contribució essencial de Boyle al conreu del terreny que estem tractant és la seva definició de l'objectiu fonamental de la



química, despullada ja per Boyle de tots els vel·ls esotèrics i màgics heretats de l'alquímia, esporgada ja per ell de totes les implicacions metafísiques aristotèliques encara vigents per a molts iatroquímics de l'època. No és sense raó de pes que el seu llibre fonamental duu el títol sorprenent d'*El químic escèptic*. L'objectiu fonamental que proposa és simplement el de l'establiment de la composició de totes les substàncies. Aquest objectiu serà reprès després al peu de la lletra per Lavoisier i després d'aquest per Berzelius, que disposarà ja de les primeres armes fornides per la teoria atòmica naixent de Dalton per a acabar de donar aquest nou caràcter quantitatiu a la química.

### 1.13. LA IL·LUSTRACIÓ: L'ESPERIT DE QUANTIFICACIÓ [12-14]

---

Ben establert en física el mètode experimental proposat per Galileu a començaments del segle XVII, ja no són solament els astrònoms, ni els mecànics, ni els estudiosos de l'òptica geomètrica els interessats a obtenir mesures de les propietats dels sistemes materials i dels processos en què aquests poden participar, sinó els científics «moderns» en general, els que conreen qualsevol altre camp d'especialitat. Entrem al segle XVIII i aquesta manera de treballar es consolida i s'aprofundeix, i això per la confluència de diversos factors externs (la Il·lustració, l'aparició de l'*Encyclopédie*, el despotisme il·lustrat, les acadèmies) i, des d'un punt de vista intern, per la disponibilitat d'instruments de mesura cada cop millors que

permeten satisfer la necessitat que sent el científic de mesures cada cop més exactes i més precises.

La Il·lustració fou un moviment que serví per a despertar entre els intel·lectuals (els *philosophes*, s'anomenaven ells mateixos) curiositats sense límits, per a destruir tots els tabús que coartaven llur llibertat de pensament, particularment els d'origen religiós, i si no aconseguí de destruir aquests darrers, sí que ensenyà a prescindir-ne; fou un moviment que cristal·litzà en el camp cultural en l'*Encyclopédie*, i en el camp polític en el despotisme il·lustrat.

De l'*Encyclopédie*, publicada entre 1751 i 1765 per l'esforç indefallent de Denis Diderot (1713-1784), hem d'assenyalar-ne aquí una característica que incideix directament en el tema que tractem: seguint la directriu iniciada per Galileu d'interessar-se pels resultats obtinguts en el conreu de les «arts mecàniques», un tant per cent molt gran del text (i també dels gravats) de l'*Encyclopédie* és dedicat als processos industrials i tecnològics o a les arts aplicades. Per primera vegada en la història de la cultura, una obra del màxim nivell, que pretén ésser una descripció exhaustiva dels assoliments de l'intel·lecte humà en totes les branques de la seva activitat, inclou les arts mecàniques, com si fossin objectes de cultura, al mateix nivell que les ciències que es conreaven a les universitats de l'època. La inclusió de tot aquest gavadal d'informació —que costà qui-sap-lo de reunir, ja que la seva major part s'hagué d'anar a cercar a les fàbriques mateix, als obradors especialitzats, als magatzems dels majoristes, perquè mai no havia estat escrita abans— representava, segons Diderot, la càrrega revolucionària més important de les incloses a la seva obra [15], perquè consagrava la introducció en el món de la ciència del capítol de la ciència aplicada, amb la qual hom hagué de comptar sempre des d'aquell moment (altres càrregues revolucionàries, no menors, devia contenir, en efecte, l'*Encyclopédie*, quan Clement XIII, Papa de 1758 a 1769, la condemnà globalment el 1759). Com que l'exercici d'aquelles branques aplicades havia de donar resultats utilitzables i útils, exigia el tractament quantitatiu dels procediments, el mesurament de les propietats rellevants del producte i l'estudi de les influències dels diversos factors sobre el rendiment. Hom pot dir que amb això l'*Encyclopédie* realitzà una contribució major a l'aparició entre la població dels científics de l'esperit quantificador que caracteritza el desenvolupament de la ciència en general i de la química en particular durant el darrer terç del segle XVIII.

Una altra contribució important al naixement d'aquest esperit



quantificador el realitzaren els governs de la majoria de països europeus que, en anar avançant el segle XVIII, adoptaren un rere l'altre el règim conegut amb el nom de *despotisme il·lustrat*. El despotista il·lustrat, segons ell deia, volia el bé del poble, però, òbviament, considerava que era ell, l'il·lustrat, l'únic que estava en condicions de poder definir en què consistia el bé del poble, ell, el detentor del poder, l'únic legitimat per a esmerçar-se en aconseguir-lo, aquest bé. Les millores en les comunicacions, la construcció de canals per al regadiu, l'increment general del rendiment de l'agricultura, el foment de la indústria, tot això podia ésser inclòs en el programa dels governs d'aquestes monarquies, que tractaven alhora de racionalitzar els sistemes de recaptació dels impostos. La motivació explícita d'aquests programes era, com hem dit, filantròpica, la de millorar les condicions de vida dels súbdits; una motivació pràctica real era de natura econòmica, ja que es tractava de millorar la situació de l'erari públic mitjançant l'increment de les quantitats recaptades, increment fet possible per les millores descrites (algunes més fictícies que reals) en tants de camps de la vida pública. Per a realitzar qualsevol programa de millores, fins i tot per a planificar-lo, al govern del monarca o al monarca mateix li calia un assessorament científicotècnic. Com que era inútil anar a cercar-lo a les universitats, perquè els universitaris estaven tots concentrats en desenvolupaments de l'escolàstica a partir d'anàlisis cada vegada més rebuscades dels textos que havien escrit les anomenades «autoritats», però, podríem dir, ignoraven l'existència d'una realitat material objectiva o, almenys, no la creien digna d'estudi, els monarques o els seus governs hagueren de constituir, amb el nom d'*acadèmies de ciències*,<sup>1</sup> els seus equips d'assessors. Els acadèmics solien ésser científics de primera fila que no solien pertànyer al camp de l'en-

1. Deixant a part les acadèmies renaixentistes del segle xv, que eren de caràcter literari o humanístic, i les constituïdes després per al conreu de les llengües, ens interessem en el context present les acadèmies de ciències del barroc i de després, entre les quals destacarem les següents (indiquem entre parèntesis la localitat de residència i l'any de fundació): Acadèmia dei Lincei (Roma, 1603), Acadèmia Naturae Curiosorum (Schweinfurt, 1652), Acadèmia del Cimento (Florència, 1657), Royal Society for the Promotion of Natural Knowledge (Londres, 1662), Académie Royale des Sciences (París, 1666), Deutsche Akademie der Wissenschaften (Berlín, 1700), Acadèmia de Ciències de Sant Petersburg (Sant Petersburg, 1724), Svenska Akademien (Estocolm, 1730), Acadèmia das Ciências de Lisboa (Lisboa, 1774), Acadèmia de Ciências Exactas, Físicas y Naturales (Madrid, 1834), proce-

senyament universitari, i havien de respondre amb informes circumstanciats totes les consultes que els fossin formulades pels òrgans de govern, consultes que eren, lògicament, de tipus pràctic o aplicat, i havien de fer-ho encara que la resposta, com era freqüent per no dir que era la regla general, exigís la realització de recerca fonamental. Com a exemple, podem esmentar alguns dels informes que, segons les biografies d'Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794), membre de l'Acadèmia de Ciències de París des dels vint-i-cinc anys, aquest hagué de redactar en resposta a consultes fetes des dels gabinets reials, relatives a temes tan diversos com el subministrament d'aigua a París, les presons, l'hipnotisme, l'adulteració d'aliments, l'ús de l'hidrogen en el globus aerostàtic segons Montgolfier, la decoloració i el blanqueig de tèxtils, la indústria ceràmica, la fabricació de la pólvora (la qualitat de l'informe li valgué la concessió del monopoli de fabricació d'aquest explosiu), l'emmagatzemament d'aigua dolça als vaixells, la tinció de tèxtils i de cuir, la corrosió del ferro i la fabricació del vidre [16]. Una resposta realista a moltes d'aquestes consultes exigia treball de laboratori, i aquest havia de fer-se ja, segons els estàndards que s'estaven imposant, d'una manera quantitativa.

Les acadèmies (a Anglaterra el seu equivalent, la Royal Society) es convertiren en focus creadors de ciència on matemàtics, físics i químics treballaven conjuntament al mateix nivell i potenciaven els uns les innovacions dels altres. Recordarem, com a molt significativa, però no més que d'altres, la col·laboració de Lavoisier —a qui agradava de qualificar-se ell mateix de físic— amb Pierre Simon Laplace (1749-1827) —un matemàtic que treballava tot sovint en física—, la qual fructificà en el camp estricte de la química (realitzaren conjuntament la síntesi de l'aigua per combustió de l'hidrogen en atmosfera d'oxigen) i també en camps més propers a allò que avui denominem bioquímica: la identificació de la respiració com un

---

dent de la transformació d'una Academia Naturae Curiosorum (fundada a Madrid el 1675), Österreichische Akademie der Wissenschaften (Viena, 1846, segons un projecte de Leibniz, de 1676), Sächsische Akademie der Wissenschaften (Leipzig, 1846, procedent de la Fürstlich Jablonowskische Gesellschaft, fundada el 1786), Acadèmia de Ciències i Arts de Barcelona (Barcelona, procedent de la Conferència Fisicomatemàtica Experimental, fundada el 1764, transformada en Reial Conferència Física el 1765 i en Reial Acadèmia de Ciències Naturals i Arts el 1770; adoptà el nom actual el 1892).

procés de combustió biològica, realitzada amb experiments sobre conillots d'Índies i també amb experiments sobre humans, curiosament dibuixats aquests darrers per Mme. Lavoisier, Marie-Anne Pierrette, nascuda Paultze (1758-1836), qui, a fi de poder esdevenir col·laboradora del seu marit també en aquest terreny testimonial, havia rebut lliçons de dibuix del mateix Louis David (1748-1825). Un record permanent d'aquestes trobades interdisciplinàries que tan contribuïren a la consolidació del nou enfocament de les ciències el constitueix el baix relleu que hi havia al monument de la plaça de la Madeleine, a París, que representava un grup d'acadèmics en el moment d'escoltar una intervenció de Lavoisier, on figuren, a més d'aquest, el metge F. Vicq d'Azyr (1748-1794), el naturalista J. B. de Monet, *chevalier* de Lamarck (1744-1829), els matemàtics G. Monge, comte de Péluse (1746-1818), G. L. Lagrange (1736-1813) i M. J. de Condorcet (1743-1794), el físic P. S. de Laplace, ja esmentat, i els químics L. B. Guyton de Morveau i C. L. Berthollet, dels quals parlarem més endavant [17].

D'alguns d'aquests treballs dels acadèmics, en sortiren nous aparells de mesura i noves tècniques de mesurament. Podem esmentar aquí, com a exemple, el calorímetre de gel inventat per Laplace i utilitzat per ell conjuntament amb Lavoisier per a mesurar calors específics i calors latents de canvi d'estat al llarg dels estudis que ambdós realitzaren sobre el calòric, aquest fluid imponderable que introduí en la ciència de l'època Lavoisier, fluid que fou considerat per molts com un element comparable als antics elements aristotèlics o, si més no, comparable al flogist que Lavoisier mateix acabava d'exiliar fora dels terrenys de la química, però que aviat fou combatut per altres, que postulaven que la calor és el resultat de moviments corpusculars, començant per Benjamin Thompson, comte de Rumford (1753-1814), precisament el segon marit de l'esmentada Marie-Anne Paulette Paultze i fundador a Londres de la Royal Institution, on Humphry Davy (1778-1829) i Michael Faraday (1791-1867) consolidaren la nova química i convertiren en quelcom de manejable pels químics un altre dels fluids imponderables del segle XVIII, l'electricitat.

Si la nova ciència nasqué dels treballs de Galileu i, després, dels de Descartes i de Newton i de les idees de Francis Bacon, la nova manera de fer-la, aquesta ciència, cada vegada més impregnada de matemàtica per a interpretar resultats de mesuraments, es forjà majorment en aquests nuclis acadèmics.

Hem vist, en efecte, que en el grup de científics del baix relleu de la Madeleine hi havia una majoria de matemàtics: quatre (si hi comptem Laplace, encara que hi ha qui el compta com a físic) dins d'un total de nou, tal com correspon a l'activitat científica d'aquell darrer terç del segle XVIII, caracteritzada per la voluntat d'expressar matemàticament els fenòmens i el comportament dels sistemes, o, dit d'una altra manera, caracteritzada per una substitució de la màxima transcendència des del punt de vista epistemològic, la qual en certa manera redueix el científic a una posició d'humilitat; el seu treball ja no s'orienta a la recerca de la veritat, sinó a la recerca de lleis de comportament que puguin expressar-se matemàticament i que descriuïn la realitat material tal com s'ha deixat mesurar. Si aquest enfocament deriva d'enunciats contundents de la filosofia d'Immanuel Kant (1724-1804), o si aquests enunciats foren formulats a fi de descriure tendències observades en l'activitat científica de l'època és quelcom que sempre serà difícil d'escatir. En el cas de la química, la primera hipòtesi és la vàlida: Benjamin Richter (1762-1807) composà la seva tesi sobre l'aplicació de les matemàtiques a la química i realitzà tot el treball que el condugué a la llei de les proporcions equivalents o recíproques i a la redacció del seu tractat d'estequiometria (nom que inventà ell mateix) després d'haver estat alumne de la Universitat de Königsberg, d'haver assistit a les classes de filosofia natural que hi professava Kant i d'haver-se deixat seduir per la idea que allò que no era susceptible de matematització no podia ésser considerat ciència.

Ara, per a poder dur a terme un procés de matematització del coneixement científic, en general, cal disposar de dades numèriques extretes dels sistemes materials reals. Amb aquest fi, durant els darrers decennis del segle XVIII aparegueren nous instruments molt diversos adaptats a la mesura de noves propietats, i es produïren millores substancials dels instruments de mesura preexistents. No hem de fer aquí un inventari de novetats i millores, però ens sembla il·lustratiu donar-ne un exemple, el del progrés realitzat en la mesura d'angles (per als instruments astronòmics, geodèsics, de navegació i altres). Els instruments de Copèrnic, del començament del segle XVI, permetien de mesurar angles fins a  $\pm 10$  minuts d'arc; aquests instruments foren molt millorats per Tycho Brahe, qui, a finals del mateix segle, aconseguí un límit de  $\pm 1$  minut. A finals del segle XVII John Flamsteed havia aconseguit de millorar-los encara per un factor de 3, i assolí una precisió de fins a  $\pm 20$  segons

d'arc. A finals del segle XVIII, però, la millora aconseguida fou per un factor de 200, i els millors instruments, de fabricació anglesa segons Jesse Ramsden, arribaven a precisar fins a  $\pm 0,1$  segon d'arc. Milliores anàlegues s'havien produït vers 1780 en molts altres aparells de mesura: existien cronòmetres exactes a 0,2 segons per dia que permetien als vaixells en alta mar de fixar llur posició amb una exactitud d'una milla o dues, i el perfeccionament dels baròmetres permeté de millorar la hipsometria fins a fer possible la determinació de l'altura d'una muntanya amb només el 0,5 % d'error relatiu [18].

#### 1.14. RICHTER, LAVOISIER, DALTON, BERZELIUS

L'impacte de la Il·lustració en el camp de la química fou importantíssim; fou, fonamentalment, el produït per l'obra de Lavoisier i d'alguns dels seus col·laboradors. Deixant a part les qüestions de fons, que són, d'una banda, l'eliminació de la teoria del flogist gràcies a haver aconseguit d'interpretar les combustions per l'acció de l'oxigen, i, de l'altra, la interpretació de l'acidesa també per la intervenció de l'oxigen, l'obra de Lavoisier es caracteritza per dos fets: un, la sistematització de la ciència química a partir de la sistematització de la seva nomenclatura, la qual desenvolupà amb la col·laboració de Louis Bernard Guyton de Morveau (1737-1816), de Claude Louis Berthollet (1748-1822) i d'Antoine François Fourcroy (1755-1809), seguint la doctrina d'Etienne Bonot de Condillac (1715-1780), el filòsof sistemàtic i sensualista que creia que per a poder pensar correctament i clarament cal un llenguatge que sigui clar i correcte [19]; l'altre, la incorporació de les balances com a eina sistemàtica del treball de laboratori, tant del treball analític com del treball de síntesi. Fixem-nos que, en relació amb aquest darrer aspecte, la contribució essencial de Lavoisier és la d'haver ensenyat als químics que és d'una manera *sistemàtica* que han de fer ús de les balances. Autors antics ja les havien fetes servir; l'ús de les balances havia permès, per exemple, el desenvolupament de l'anàlisi química quantitativa gravimètrica ja durant els primers dècennis del segle XVIII, però, sobretot, a la segona meitat del segle per obra dels suecs Tornbern Bergman (1735-1784) i Carl Wilhelm Scheele (1742-1786). En el treball de síntesi química les balances havien estat poc emprades, ja que semblava en certa manera inútil

de pesar les matèries primeres, que en general eren substàncies impures amb quantitats notables no conegudes d'impureses, o de pesar el producte, quan no es podia saber res de la seva puresa, ni del rendiment de la reacció, ni com actuar sobre aquesta per a millorar-lo. Però, amb tot, les balances s'havien utilitzat amb finalitats no analítiques, també amb anterioritat a Lavoisier. Així, Guyton de Morveau, abans de convertir-se a la doctrina de l'oxigen, tot fent experiments sobre metalls i llurs calços hagué d'assignar al flogist un «pes» negatiu; i Richter, que determinà per a una sèrie d'àcids el pes que era necessari per a neutralitzar un pes constant de diferents bases, hagué d'idear procediments per a detectar el punt en què la neutralització és completa, o «punt de saturació» de les bases, com aleshores en deien [20]. D'aquests treballs de Richter, en sortí la llei de les proporcions equivalents o recíproques, una de les bases de l'estequiometria. Saber quan les quantitats a les quals s'addicionen reactants són les justes per a la reacció en estudi, o saber com separar de la mescla resultant d'aquesta reacció el reactant que era present en excés per tal de purificar el producte foren reptes per al químic que, un cop resolt, permeteren a experimentalistes com Joseph Louis Proust (1755-1826) d'establir la llei de les proporcions definides (encara que els resultats certament variables que s'obtenien a causa de les incerteses en la resolució d'aquells reptes, de les impureses dels reactants i dels productes i d'altres errors determinats inherents als mesuraments realitzats indugueren Berthollet a afirmar que aquella llei era una fal·làcia i a provocar una polèmica que s'allargà decennis), i a John Dalton (1766-1844) de formular la llei de les proporcions múltiples. Amb aquestes tres lleis s'havia fet una passa que duia molt més enllà que Lavoisier: s'havien assentat les bases de la teoria atòmica de la matèria, que Dalton enuncià el 1805 i que Jöns Jakob Berzelius (1779-1848) adoptà tot seguit, mentre que d'altres químics destacats es negaven a acceptar-la (molt després, encara el mateix Wilhelm Ostwald [1853-1932], el primer professor que detingué una càtedra amb el nom de Química Física, a la Universitat de Leipzig, es negava a acceptar l'existència dels àtoms i només admetia les idees de Dalton com a hipòtesi de treball [21]). Dalton i Berzelius, amb hipòtesis plausibles sobre l'atomicitat de les molècules de molts compostos, utilitzaren mesures gravimètriques per a determinar els pesos atòmics relatius de tots els elements coneguts. El perfeccionament successiu de les tècniques de treball en les opera-

cions del laboratori químic i l'augment de qualitat de les balances emprades per Berzelius permeteren a aquest d'obtenir pesos atòmics relativament successivament més fiables, cada vegada amb més precisió. No obstant això, hom continuà perfeccionant les tècniques de determinació fins als extrems inigualables (pels mètodes clàssics) de T. W. Richards (1878-1945), al qual es degueren els valors dels pesos atòmics més exactes, que li valgueren el Premi Nobel de Química de 1914. Aquests pesos foren acceptats durant molts anys, fins que fou introduïda l'espectrometria de masses com a tècnica de treball definitiva en aquest camp.

### 1.15. ELS VOLUMS DE COMBINACIÓ DELS GASOS [22]

Però l'esperit quantificador característic del segle XVIII es traduí en química no solament per la generalització de les mesures gravimètriques, sinó també pels mesuraments que hom aprengué a realitzar sobre la matèria en estat gasós. Els primers investigadors que foren conscients que topaven amb els gasos, com van Helmont amb el diòxid de carboni o «esperit silvestre» o «gas silvestre», els consideraren no susceptibles de manipulació ni tan sols susceptibles d'ésser continguts en recipients (el mateix van Helmont inventà el nom de *gas* com a transcripció al flamenc del mot grec *caos*). Però els recercadors que s'enfrontaren d'una manera sistemàtica amb els gasos, com Joseph Black (1728-1799), Daniel Rutherford (1749-1819), Henry Cavendish (1731-1810), Joseph Priestley (1733-1804), també John Dalton i Carl Wilhelm Scheele, a més de l'omnipresent Lavoisier, aprengueren de pressa a recollir-los damunt de tanques hidropneumàtiques (ideades per Stephen Hales, 1677-1761) o de tanques hidrargiropneumàtiques (ideades per Cavendish), a transvasar-los quantitativament (segons posà a punt William Browning el 1765), a mesurar-ne el volum, a apreciar la influència sobre aquest de la pressió i de la temperatura i a fer-ne la correcció adient per tal que fossin comparables entre ells els valors resultants de les mesures. Cavendish destacà entre tots com a mesurador precís; és sorprenent l'exactitud del seu mesurament del volum residual d'aire que no es combina amb res, fet cent anys llargs abans de la descoberta de l'argó.

Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850) es trobà amb les tècniques de treball ja elaborades per a poder determinar, d'una banda,

valors bons dels coeficients de dilatació dels gasos, que resultaren ésser tots iguals, amb la qual cosa fou possible la definició d'un zero absolut a l'escala de temperatura, i, d'altra banda, per a poder establir les relacions entre els volums de combinació dels reactants gasosos i dels productes de la reacció si també eren gasosos. Com és sabut, Dalton no acceptà aquesta darrera llei de l'estequiometria, dient que les mesures de Gay-Lussac eren errònies, bàsicament per la dificultat d'arribar a saber quan s'havien pres quantitats estequiomètriques exactes d'uns reactants tan fugissers i evasius; Dalton creia que aquesta llei no s'adaptava o contradeia les altres, base de la seva teoria atòmica. Fou necessària la hipòtesi d'Amedeo Avogadro di Quaregna (1776-1856) per a fer quadrar tot el conjunt de lleis i donar un sentit global a tot això de la constitució atòmica de la matèria i de la unió dels àtoms per a formar molècules.

Veiem que no n'hi ha prou amb unes mesures, les dels volums de combinació, i d'una llei empírica, la de Gay-Lussac, per a fer avançar la ciència; ens cal, a més, una hipòtesi de treball com la d'Avogadro (anomenar-la hipòtesi avui dia és minimitzar-la indègudament) per a donar un sentit a les mesures. Però ens cal, a més, explicar-nos-en el significat profund, d'aquest principi d'Avogadro. I això no s'aconseguí fins al cap de molts anys, quan Stanislao Cannizzaro (1826-1910), a rel del famós Congrés de Karlsruhe (1860), féu acceptar la idea que els elements en estat gasós pot ésser que existeixin en forma de molècules diatòmiques o poliatòmiques en general. Així, amb Cannizzaro, quedava clos el cicle que havia iniciat Richter amb la invenció del mot *estequiometria*, el cicle que alguns anomenen sintèticament la *revolució científica de Lavoisier i de Dalton*, i altres, encara més simplistes, la *revolució de Lavoisier* [23]. D'una ciència que era fonamentalment qualitativa i que tenia com a aspiració última llunyana la determinació de la composició de les substàncies, la química havia passat a ésser una ciència que podrà partir del coneixement de la composició, o almenys d'algunes de les regles que regeixen les combinacions entre els àtoms, per a aprofundir en l'estudi dels comportaments, de la reactivitat (la cinètica química), de les afinitats (la termodinàmica química) i de les relacions de la composició i l'estructura amb les propietats, sempre que hom disposi de tècniques i de procediments per al mesurament dels paràmetres implicats, i sàpiga sotmetre les mesures als tractaments matemàtics adequats per a llur interpretació.



## 1.16. ELS ERRORS ALEATORIS

---

Ja hem entrat al segle XIX, i els químics ja s'han acostumat a mesurar pesos de substàncies i volums de gasos o de líquids, i aprenen ara a preparar quantitativament solucions de concentració ben coneguda que poden fer servir per a l'anàlisi volumètrica de mostres diverses. Altra vegada el problema del mesurament resulta complicat pel fet d'haver de detectar el moment en què s'ha addicionat a la solució problema una quantitat estequiomètrica de la solució del reactiu. L'error de la determinació és, doncs, la suma de, com a mínim, l'error intrínsec de la mesura del volum addicionat i l'error anomenat d'indicador, el comès en la identificació d'aquest punt estequiomètric; això, a part dels errors que puguin haver-se comès en la preparació de la solució estàndard de reactiu valorant i en totes les altres etapes de la manipulació química. Durant el transcurs de tot el segle XIX, els químics van esdevenint progressivament més conscients de l'existència de múltiples causes d'error, i s'esmercen a perfeccionar llurs tècniques de treball a fi d'eliminar-les o defugir-les. És a dir, van esdevenint conscients de la necessitat ineludible d'evitar de cometre cap mena d'error determinat, d'error assignable a una causa concreta. Però queda encara el núvol dels errors indeterminats o aleatoris, els que depenen simultàniament d'un nombre molt gran de causes, totes elles desconegudes, incontrolables i d'efectes impredecibles; en resum, els que només compleixen les lleis de l'atzar. Del teorema dels grans nombres, de Jakob Bernouilli, aparegut en el seu llibre *Ars conjectandi* (1713), tal com el formulà Laplace en el seu completíssim tractat *Theorie analytique des probabilités* (1812), en sorgiren les definicions d'error probable i d'error mitjà i, cal destacar-ho, la definició de precisió. Potser per això els químics comencen a sentir-se obligats a fer mesures repetitives i a donar com a resultat el valor mitjà de totes, i alguns s'acostumen a donar també l'interval de variació dins el qual queden compreses les mesures individuals.

Al llarg del segle XIX el progrés de la química és ràpid i dóna lloc a desenvolupaments tècnics importants; al seu torn, les noves indústries, cada vegada més diversificades, invadeixen nous camps d'aplicació i adquireixen una importància econòmica creixent, i forcen la química a accelerar els seus avanços. La interacció entre ciència i indústria en el camp de la química es demostra fructífera per a ambdues parts [24]. Es reafirma la fe, en particular entre els

científics, en un progrés indefinit que ha de resoldre totes les deficiències que afecten la humanitat. Aquest ritme accelerat de creixement científic empeny els químics a invadir terrenys considerats propis de la física i a utilitzar molt diverses propietats físiques (òptiques, tèrmiques, elèctriques...) per a finalitats pròpies de la química. Això els obliga a adaptar les seves tècniques de mesura a cada cas, i a afinar la seva percepció dels errors experimentals. Durant el segle XIX la tendència dels químics a emprar tècniques físiques es manifesta d'una manera només incipient; veurem de quina manera s'intensifica durant el segle XX, especialment quan esdevenen de coneixement públic els avenços prodigiosos de la instrumentació científica sorgits de l'activitat desenfrenada provocada per la Segona Guerra Mundial. Però, ja a la segona meitat del segle XIX, s'adoptaren tècniques com, per exemple, la polarimetria, la refractometria o la viscosimetria fins i tot com a eines de control industrial. És també d'aquesta època la introducció de l'anàlisi espectral d'emissió, posada a punt per Robert Wilhelm Bunsen (1811-1899) i Gustav Robert Kirchhoff (1824-1887), la qual, si bé de bon començament era una tècnica només qualitativa, es convertí ben aviat en una tècnica quantitativa basada en la mesura de la intensitat de ratlles espectrals definides, amb la reproducció prèvia dels espectres en plaques fotogràfiques. No reeixiren en aquell temps les tècniques de mesura directa de la intensitat lluminosa, com les de J. W. Draper o de R. W. Bunsen i Henry Enfield Roscoe (1833-1915) [11b], que són útils encara avui per als estudis fotoquímics. Les observacions de Brewster (1833), les de W. A. Miller i G. G. Stokes (1862) i les de Hartley (1872) en el camp de l'espectrometria d'absorció no passaren d'ésser semi-quantitatives, de manera que la utilitat d'aquesta tècnica no fou apreciada fins entrat el segle XX, quan aparegueren els detectors fotoelèctrics [25]. Dins del grup de les tècniques electroanalítiques, la conductometria i la potenciometria (encara que sense disposar de cap dels elèctrodes selectius que avui la fan d'aplicació tan fàcil) ja havien arribat a consolidar-se a finals del segle XIX en uns camps d'aplicació concrets. Mesures calorimètriques s'havien realitzat sistemàticament des del primer terç de segle, sobretot tractant de descobrir l'origen de l'afinitat química.

Veiem, doncs, que les mesures en química esdevenen cada vegada més variades. Va apareixent la idea de la necessitat dels transductors, capaços de convertir el senyal que el sistema material dóna

com a resposta a l'estímul físic d'excitació en un senyal d'una altra natura que sigui mesurable amb comoditat, com, per exemple, un senyal elèctric. Caldrà conèixer a fons els mecanismes d'interacció de cadascun d'aquests estímuls amb el sistema material en estudi per a fer possible l'eliminació dels errors determinats dels mesuraments realitzats amb aquestes tècniques que anomenem *instrumentals*. Hom arriba a comprendre que aquests procediments nous de mesura, igual que els més clàssics, es caracteritzen per una precisió que no es pot superar més enllà d'un cert límit, precisió que es defineix a partir de la variabilitat que presenten les lectures finals quan es realitzen repetitivament. S'arriba a saber que la presència d'errors aleatoris en qualsevol procés de mesurament és inevitable. Cada pas intermedi en aquest procés, i aquí volem dir en el procediment analític global, fa augmentar la magnitud d'aquests errors aleatoris responsables de la variabilitat dels resultats. Caldrà, doncs, disposar d'alguna mena de tractament matemàtic que els tingui en compte, aquests errors, o que ens doni almenys algun paràmetre que ens serveixi com a mesura de la seva importància relativa.

### 1.17. CARL FRIEDRICH GAUSS

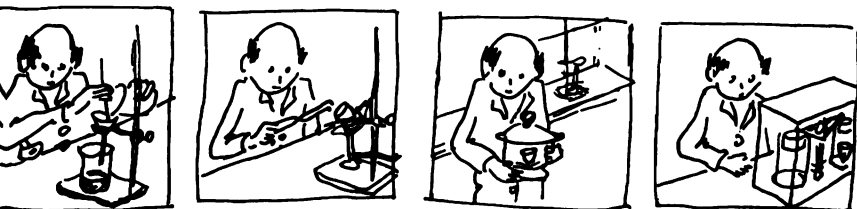
---

Aquets tema, el dels errors aleatoris, és precisament el que estudià, entre molts d'altres, Carl Friedrich Gauss (1777-1855), aquell jovenet d'extracció humil que, per les seves virtuts d'agudesia intel·lectual i de clarividència, el duc de Brunswick volgué protegir i envià a estudiar a la Universitat de Göttingen, a la qual, comptat i debatut, dedicà la major part de la seva vida. Hi fou professor d'astronomia i director de l'observatori astronòmic, hi desenvolupà una extensa i profunda tasca de recerca en diversos camps de la matemàtica (de la matemàtica pura i de la matemàtica aplicada, en especial a la geodèsia i a l'astronomia) i també en alguns camps de la física, en un dels quals, el del magnetisme, col·laborant amb Wilhelm Edward Weber (1804-1891), realitzà descobriments notables (fins al punt que els cognoms dels dos col·laboradors han passat a designar sengles unitats de magnetisme: el gauss, la d'inducció magnètica en el buit; el weber, la de flux magnètic). Al començament de la seva vida d'estudiant, i malgrat l'esmentada protecció ducal, Gauss hagué d'ajudar-se amb una tasca que comportés un sou; la trobà en el terreny de la geodèsia, on



FIGURA 3. Un procés clàssic de mesurament segons la química analítica quantitativa gravimètrica.

entrà en contacte amb l'art del mesurament precisament en un camp on s'havien assolit fites de qualitat. Esdevingué familiar amb les limitacions i insuficiències d'aquest art i se sentí esperonat a cercar la manera de resoldre-les o de superar-les. Treballà com a ajudant d'especialistes destacats, com Carl Ludwig von Lecoq, Épailly i Franz von Zach, en les obres d'aixecament del mapa de Turíngia i en les de la comissió designada per a mesurar un grau de meridià terrestre, entre d'altres [18]. Amb l'equip de von Zach feia les triangulacions mesurant els angles amb la precisió d'un segon i adoptant com a valors finals les mitjanes de vint determinacions, i desenvolupà tècniques per tal d'estimar el valor més probable d'una variable a partir d'un nombre petit de mesuraments. El 1794, quan tenia només disset anys, Gauss ideà el mètode de mínims quadrats per a l'ajust d'una recta entre punts experimentals, mètode que von Zach emprà tot seguit en els seus treballs geodèsics. Aquest mètode no fou publicat per Gauss fins al 1809 en el seu llibre *Theoria motus corporum coelestium* (per això la paternitat del mètode li és discutida; alguns l'atribueixen a Adrien Marie Legendre [1752-1833], que en publicà una versió el 1805), i també l'incloué, juntament amb altres treballs sobre càlcul de probabilitats i teoria d'errors, a l'obra *Theoria combinationis observationum erroribus minimis obnoxiae*, de 1823. Gauss s'enfrontà amb el tema dels errors aleatoris presents en les mesures experimentals i, a partir d'hipòtesis molt senzilles, deduí una «corba de distribució normal dels errors» vàlida per a un nombre molt gran de mesuraments. Ja existia un precedent d'aquesta corba, el d'Abraham de Moivre, o Demoivre (1667-1754), matemàtic d'origen francès exiliat a Anglaterra per qüestions de religió, jugador empedreït que, més de cent anys abans que Gauss, el 1718, havia publicat al seu lli-



bre *Doctrine of Chances at Play* una corba de distribució normal dins d'una investigació encaminada a augmentar les seves probabilitats de guanyar en el joc. També Pierre Simon de Laplace, en el seu tractat esmentat abans, havia inclòs quelcom semblant a la funció de distribució normal, de manera que pot ésser-ne considerat primer autor, o coautor amb Gauss, fins al punt que allò que nosaltres anomenem *corba normal de l'error de Gauss*, o *corba de campana de Gauss* a França rep el nom de *corba de Laplace-Gauss*, no sense fonament, encara que aquest sigui una mica boirós, com també són de fonament boirós les designacions que als francesos els plau d'emprar de llei de Mariotte-Boyle o d'hipòtesi d'Amperè-Avogadro (André Ampère, 1775-1836).

La corba normal d'error permet de donar una mesura numèrica de la dispersió dels valors representats, la qual serveix per a expressar quantitativament la precisió de la sèrie de mesuraments representada.

Els errors d'observació o de mesura dels quals tracta Gauss es defineixen com a diferència entre el valor mesurat i el valor real de la magnitud mesurada. Com que la corba de Gauss es refereix a un nombre infinit de determinacions i es basa en la hipòtesi que els errors positius i els negatius d'un mateix valor absolut són igualment probables, resulta que el valor real de la variable mesurada coincideix amb el valor mitjà de la sèrie. Aquesta coincidència no es produiria si es disposés només d'un nombre limitat de mesuraments, i es plantejaria el problema de com arribar a conèixer el valor real que hom pretén descobrir a partir de les mesures que hom pren.

Malgrat la utilitat que la funció i la corba normals d'error tenen per als experimentalistes, l'impacte directe dels treballs de Gauss fou inicialment escàs, i el de Laplace també, a causa principalment del fet que la funció i la corba es refereixen a «poblacions» de dades, és a dir, a nombres de dades que tendeixen a infinit (dels valors

obtinguts com a resultat dels mesuraments fets, quan els apliquem al tractament estadístic en diem les dades), mentre que els experimentalistes actuen sempre amb un nombre petit o relativament petit d'aquestes dades; d'aquests grups petits en diem una *mostra* de la població. De fet, Laplace ja havia aplicat aquella funció a grups petits de resultats obtinguts a partir d'observacions astronòmiques; també Gauss en féu ús en un nou mètode de càlcul d'òrbites planetàries (que aplicà a la localització de l'asteroide Ceres, el primer conegut, acabat de descobrir [1801] per l'astrònom de Palerm Giuseppe Piazzi [1746-1826] i tot seguit perdut) a partir només de tres determinacions experimentals.

### 1.18. APLICACIÓ A LA QUÍMICA DE L'ESTADÍSTICA MATEMÀTICA PER A MOSTRES PETITES

---

De la llei dels grans nombres i de la seva aplicació a la teoria de la probabilitat, Jakob Bernouilli (1654-1705), com ja hem dit abans, ja n'havia parlat (els seus nebots Nicolau [1697-1726] i Daniel [1700-1782] hi havien insistit). Jean el Rond d'Alembert (1717-1783), Jean-Baptiste Joseph Fourier (1768-1830) i Simon Denis Poisson (1781-1840) hi havien treballat també, a més dels esmentats Legendre, Laplace i Gauss. En conjunt, el tema resultava massa abstracte i massa intricat perquè els experimentalistes s'atreïssin a ficar-s'hi. Per tal que els químics entressin en el tractament científic dels errors experimentals, calgué destruir el tabú dels grans nombres, és a dir, calgué desenvolupar tècniques matemàtiques que permetessin adaptar la corba normal a un nombre limitat de dades. Prendre de dins d'una població una mostra petita introdueix una variabilitat en els valors estimats dels paràmetres que defineixen la corba normal: si es prenen diverses mostres, totes elles amb el mateix nombre de dades, les mitjanes aritmètiques de les dades que s'obtenen per a cadascuna de les mostres difereixen entre elles; les desviacions quadràtiques mitjanes també. Tant l'un com l'altre d'aquests paràmetres varien aleatòriament, en principi segons corbes de distribució normals, que seran diferents per a cada nombre diferent de dades contingudes en les mostres sotmeses a anàlisi estadística. Amb això, per a cada nombre tindrem valors diferents de la probabilitat de trobar un error donat dintre d'un determinat interval al voltant de la mitjana; per a una probabilitat prefixada l'in-

terval serà més ample com més petit sigui el nombre de dades a la mostra. No fou fins que disposaren de tècniques estadístiques aplicables a mostres petites i hagueren assimilat llur significat, que els químics i els físics experimentadors no començaren a sentir-se còmodes en el terreny de l'estadística matemàtica. Aquestes tècniques foren desenvolupades durant els primers decennis del segle present, com a resultat dels treballs de recerca de figures com la de Karl Pearson [26] o la de William S. Gosset (que publicà amb el pseudònim de *Student* [27] des del seu lloc de treball com a químic investigador de la fàbrica de cervesa Guinness, i fou un més en la galeria de científics il·lustres sorgits de la indústria de la cervesa, entre els quals hauríem de destacar James Prescott Joule [1818-1889] i Søren Peter Sørensen [1868-1939], que introduí el concepte de pH), o les de K. Smith [28], Ronald A. Fisher [29], E. S. Pearson [30], Frank Yates [31], M. S. Bartlett [32] o W. G. Cochran [33], entre d'altres, i d'alguns llibres pioners, com els de R. A. Fisher [34], el de G. Snedecor [35] o els de W. A. Shewhart [36] i d'altres, que no foren degudament apreciats fins anys després. Sembla ésser que, fora dels treballs realitzats els anys trenta per George Box als laboratoris de la Imperial Chemical Industry i per Frank Youden als del U. S. National Bureau of Standards, poca cosa més es féu en aquell temps en l'aplicació pràctica de l'estadística.

Els mètodes estadístics aplicables a mostres petites es caracteritzen per uns «criteris» mitjançant els quals els científics que, com els químics, només disposen de mostres d'aquest tipus, poden aprofitar tota la potència de diagnòstic que posseix l'estadística matemàtica. A partir d'un nombre petit de dades només podrem obtenir valors estimats de la mitjana i de la desviació estàndard, valors que guarden una certa relació amb els que correspondrien a la distribució normal, i als quals atorgarem un grau de confiança que serà funció del nombre de dades de la mostra. Aquests valors ens permetran d'avaluar algunes característiques de la població de dades que analitzem, no amb certesa, però sí amb un cert grau de probabilitat d'encertar. Així, per exemple, en el cas que el valor real de la variable sigui conegut, podrem decidir fàcilment si en el procediment de mesura utilitzat hem comès algun error determinat, la causa del qual caldrà cercar, identificar i eliminar si és possible, que gairebé sempre ho és. Si el valor real no és conegut, com sol passar, però amb algun patró podem construir una recta de calibratge, podrem obtenir també una indicació de l'error determinat (que mol-

tes vegades és degut a una manca de puresa del patró emprat). Podrem també comparar variàncies; això, per exemple, ens permetrà determinar, dintre d'un nivell de probabilitat, si la precisió d'un procediment o d'un operari o d'un laboratori és significativament diferent de la d'uns altres, i decidir en conseqüència quin és més precís. En camps concrets de la química analítica, per exemple en el de l'anàlisi de traces, en la qual resulta important la consideració del soroll de fons (que, en sentit estricte és, en química analítica, la variació dels resultats que s'obtenen en els assaigs en blanc realitzats repetitivament), l'estadística ens forneix un criteri per a saber si un resultat analític difereix significativament de la mitjana d'aquell soroll.

No hem de fer ara aquí l'inventari de les aplicacions que l'estadística matemàtica aplicada a mostres petites troba en la química. Hem de fer-hi forçosament, però, una referència històrica: la major part d'aquestes aplicacions foren desenvolupades pels científics esmentats a prop del començament de segle, i tingueren en aquell moment molt poca repercussió entre els químics. Quan, després de la Segona Guerra Mundial, les exigències tecnològiques i científiques i fins i tot les de les administracions públiques augmentaren fortament la pressió sobre els laboratoris d'anàlisi, i aquests disposaren dels nous instruments que permetien recollir les grans quantitats de resultats exigides, els químics analítics hagueren de recórrer als procediments estadístics de tractament i de reducció de les dades. És en aquest moment que la revista *Analytical Chemistry*, de l'American Chemical Society, publicà uns *reviews* exhaustius sobre aplicacions de l'estadística a la química analítica, redactats per G. Wernimont [37], i que aparegueren llibres de text o monografies (potser despullats de gran part del rigor matemàtic, però tractant de cobrir un objectiu concret: que el text fos assimilable pels químics pràctics, de manera que els fos possible d'aplicar directament els «criteris» esmentats abans). Són clàssiques obres aparegudes en aquests temps, unes de caràcter més general, com la de C. Eisenhart, Hastay i Wallis, de 1947 [38]; la de W. J. Youden, de 1951 [39]; la de W. J. Dixon i F. J. Masey, de 1951 [40]; la d'E. B. Wilson, de 1952 [41]; la de C. A. Bennett i N. L. Franklin, de 1954 [42]; la d'O. L. Davies [43]; la de John Mandel [44], i moltes més; altres de circumscrites a temes més específics, com la de William G. Cochran i Gertrude M. Cox [45] i la de G. M. Cox [46] sobre *disseny experimental*, la d'A. Wald [47] sobre *anàlisi seqüen-*



cial, la de W. B. Davenport i W. L. Root [48] sobre soroll. La ISO i la IUPAC es feren ressò, aquests mateixos anys, de la preocupació per aquests temes que s'havia estès pels laboratoris acadèmics i industrials. Més endavant, se sumaren als tractaments estadístics esmentats fins ara nous enfocaments derivats de l'aplicació de la teoria de la informació a l'art del mesurament, enfocaments que deriven dels textos de C. E. Shannon [49] i de K. Eckshlager [50].

Però, malgrat aquesta ampliació, tot seguit començà a manifestar-se la insuficiència de tots aquests plantejaments. O bé, expressat d'una altra manera, podem dir que tot seguit començà a veure's que l'aplicació de l'estadística podria obrir a l'experimentalista camps molts més amplis d'actuació sobre els senyals analítics procedents dels sistemes i sobre les xifres resultants del mesurament d'aquests senyals.

### 1.19. EL PAPER CANVIANT DE LA QUÍMICA ANALÍTICA: LA SEGONA MEITAT DEL SEGLE XX

---

Quan, després de tots els avanços en electrònica i en instrumentació de què hom disposà per a aplicar a la recerca química un cop acabada la Segona Guerra Mundial, foren afegides a l'arsenal del químic també l'automació i la informàtica, totes les branques de la disciplina, i l'analítica en particular, passaren a tenir un nou paper en el món productiu, tant el científic com l'industrial. Aquest nou paper feia insuficients els mètodes estrictes de l'estadística clàssica. Els nous conceptes aplicats en el desenvolupament de la instrumentació científica permetien l'obtenció de mesures en gran nombre i en temps relativament petit; aquestes mesures, que eren de qualitat homogènia (mentre el sistema de mesurament funcionés sense anomalies —d'aquí, doncs, naixia la necessitat d'un calibratge periòdic freqüent), eren també suficientment detallades per a contenir una quantitat d'informació més gran que la considerada necessària tradicionalment (per exemple, no és només la intensitat d'una ratlla espectral allò que un instrument determinat pot mesurar, sinó la variació de la intensitat amb la longitud d'ona en tota la secció transversal de la ratlla, o sigui, el perfil del pic espectral; l'instrument pot permetre l'obtenció de la primera derivada, o de la segona, o d'altres de superiors, d'aquest perfil i revelar-nos noves característiques del senyal que poden aportar informacions addi-

cionals). Els laboratoris han estat ocupats per instruments capaços de fornir resultats fàcilment i de pressa, i això ha produït no solament un canvi de la manera de treballar dels químics, sinó també un canvi conceptual del contingut i, sobretot, del paper de la química en la societat actual. En síntesi química, s'han desenvolupat programes automàtics o semiautomàtics de planificació de l'estratègia òptima; s'hi ha introduït el disseny previ de la fórmula i de l'estructura molecular òptimes per a cada finalitat o aplicació, gràcies al ràpid desenvolupament del coneixement de les relacions entre estructura o composició i propietats; la interpretació dels diversos tipus d'espectres avui disponibles ha esdevingut una tasca gairebé rutinària i ha permès no solament de conèixer amb detall els resultats d'una operació, sinó també de dirigir la recerca pels camins volguts. El control de processos i la modelització són àrees centrals d'interès en enginyeria química; control i modelització són també bàsics en química ambiental.

La química analítica, en particular, ha sofert canvis majors d'orientació [51a]. Ha deixat d'ésser una branca de la química només productora de resultats i s'ha convertit, segons molts crítics, en la branca encarregada de fornir informació. Gràcies a la multiplicitat d'eines i de tècniques de què disposa, i a la versatilitat dels seus esquemes conceptuals, pot orientar en el plantejament de problemes, i, sobretot, pot resoldre els problemes sobre informació química d'una manera eficient i apropiada per a permetre de prendre decisions als químics sintètics, als directors d'indústria, fins i tot als polítics. Els mesuraments es fan, doncs, a fi de donar els elements necessaris per a poder prendre decisions; encara que es facin simplement amb l'objecte només d'augmentar el coneixement o de millorar la comprensió d'un problema, contribueixen, en conseqüència, a prendre decisions millors. El compromís és recíproc: per tal que les decisions siguin correctes, cal informació correcta i calen, doncs, mesuraments correctes. Si sempre s'havia donat per descomptat que el químic analític treballa segons les regles més estrictes de l'art i obté resultats correctes, la multiplicitat d'objectius que avui ha de cobrir, per una banda, i, per l'altra, la internacionalització de l'activitat econòmica, que obliga a posar en contacte laboratoris heterogenis molt allunyats geogràficament, han fet necessari de procedir sistemàticament a l'avaluació i la validació dels resultats d'aquests laboratoris, de sotmetre a una acreditació objectiva i, diguem, oficial, els laboratoris mateixos, de disposar de

programes de contrast entre laboratoris, de patrons de referència i de procediments analítics estàndard, uns i altres de validesa internacional; tot plegat constitueix un conjunt d'activitats i un cos de doctrina que és molt més que un capítol nou de la disciplina acadèmica de la química analítica. La proliferació de laboratoris d'anàlisi a diferents nivells i la massificació de químics analistes de diferents graus de formació ha obligat a introduir uns codis d'actuació coneguts al nostre país amb el nom de *bonnes pratiques de laboratoire*, adaptació bon xic bàrbara de la denominació anglesa popularitzada per l'acrònim GLP, les quals representen la codificació d'allò que els mestres dels nostres mestres havien considerat el sentit comú i l'ofici del bon químic analista, però que ara s'han convertit en un altre capítol nou de la nostra disciplina, amb la pretensió infundada de posseir un contingut doctrinal.

## 1.20. LA QUIMIOMETRIA

---

Paral·lelament, i com a substrat sobre el qual s'ha anat bastint gran part d'això que ara hem enumerat, s'ha desenvolupat la quimiometria. El control seriós dels resultats a partir de les seves característiques pròpies, l'extracció de tota la informació que contenen, la filosofia del calibratge i de la validació, el disseny dels experiments per tal d'optimitzar l'obtenció dels resultats, la classificació o l'agrupació dels resultats d'acord amb les variables de què depenen, incloses les anomenades «variables latents», la detecció i avaluació d'aquestes variables latents, són les possibilitats, entre moltes d'altres, que es deriven de l'ús de la quimiometria.

La quimiometria ha estat definida com l'art d'extreure informació rellevant des del punt de vista químic de les dades produïdes en els experiments químics quantitius. Amb aquest fi, depèn fortament de l'ús de diferents menes de models matemàtics; comprèn coneixements d'estadística, d'anàlisi numèrica, de teoria de control, de recerca operativa, de teoria de la informació i, avui, de l'enginyeria del coneixement i de la intel·ligència artificial; en conjunt, de la matemàtica aplicada. Ara bé, és una branca de la ciència l'aplicació de la qual passa sempre per un punt bàsic: l'estructuració del problema químic de manera que pugui ésser expressat com una relació o un conjunt de relacions matemàtiques; de fet, que pugui ésser representat per un model matemàtic. Els problemes matemàtics que

cal resoldre després d'aquest primer pas solen ésser relativament senzills. La quimiometria, doncs, no és una branca de les matemàtiques; la quimiometria no pot ésser separada de la química; en realitat, ni tan sols pot esdevenir una branca de la química, sinó que és una part integrant de totes les branques tradicionals de la química [52c]. Se l'ha de considerar com a interfície indispensable entre la química, d'una banda, i la matemàtica aplicada, de l'altra.

La modelització, que ha estat utilitzada des de fa segles en física i en astronomia, no ho ha estat en química més que amb gran reluctància, sobretot en relació amb els «petits problemes immediats i quotidians» de la química analítica, i això ha estat causa de l'aparència d'empirisme extrem que té aquesta disciplina. El procés d'aprehensió científica passa per diverses etapes: *a*) construir un model, *b*) extreure'n teòricament conseqüències, *c*) dissenyar l'experiment per tal de contrastar les conseqüències i validar la conjectura modelada i *d*) analitzar els resultats. La quimiometria no solament facilita la realització d'aquests passos, sinó que ensenya els procediments per a fer-los d'una manera òptima.

De la prioritat atribuïda a la modelització neix una de les característiques que distingeixen la quimiometria de l'estadística clàssica [53]. De fet, un model químic ( $M$ ) que relaciona diferents variables,  $X$ , determinades experimentalment, té associat un error, descrit per un model estadístic ( $E$ ). Aquest error,  $E$ , descriu la variabilitat, el soroll, de les dades del model químic. Aquesta separació entre la «química» i el «soroll» es pot representar per:  $X = M + E$  (és a dir, *dada* = *model químic* + *soroll*). Per a l'anàlisi de les dades químiques, el concepte de model + soroll proporciona un esquema més realista —i més senzill de manejar— que el que fa ús només d'estats ideals i lleis límits i recorre a factors de correcció, però també més realista que el purament estadístic que considera aleatori el total de la dada. Models empírics multivariants permeten el tractament conjunt de totes les variables (en contrast amb les relacions físiques o químiques tradicionals, que les prenen en consideració d'una en una), amb la qual cosa es descobreixen, si existeixen, les interaccions entre elles, els efectes sinèrgics i les sorprenents variables «latents».

El concepte de «població», que és d'importància primordial en estadística, no es pot aplicar en química més que forçant les coses. Encara que sigui un concepte útil en demografia i en genètica on els grups estudiats són molt nombrosos i retrobables, el seu ús en

química experimental sembla forçat, ja que una «població» de mostres per a anàlisi no ha existit mai, o una «població» de valors de  $pK_a$  tampoc; se'n pot parlar com a concepte abstracte però mai com a realitat existent. La quimiometria ens ensenya a treballar amb independència d'aquest concepte.

El nom de quimiometria fou introduït per Svante Wold [52a, b] el 1971, gairebé com un joc, tractant de cridar l'atenció dels avaluadors del Consell de la Recerca, de Suècia, sobre un projecte de treball per al qual sol·licitava finançament. A part de l'èxit que tingué el nom (i la qualitat del projecte, indubtablement) per a la finalitat prevista, l'ús d'aquest s'estengué ràpidament entre els que treballaven en l'aprofitament químic de la matemàtica; fou acceptat amb il·lusió per Bruce Kowalski, i el 1974 Wold i Kowalski fundaren la Chemometrics Society. Des d'aleshores, la quimiometria s'ha consolidat, s'ha estès, és aplicada a molts laboratoris acadèmics i industrials del món i és conreada a uns quants, que produeixen treballs de recerca bàsica que en reforcen l'estructura i n'amplien l'aplicabilitat. Fruit d'aquest desplegament són els diversos llibres de text que han anat apareixent sobre quimiometria en general, alguns d'ells molt sòlids [54-56], o sobre àrees concretes de la disciplina [57, 58]. Resten encara problemes que cal resoldre, uns de caire científic, per on circularan les recerques futures [59], altres de caràcter més aviat social, com pugui ésser el cert grau d'incomprensió envers el paper de la quimiometria romanent entre químics que es resisteixen a les novetats, o entre matemàtics especialitzats en estadística proclius a reaccions corporativistes de defensa del seu camp de treball, que creuen amenaçat [60].

El químic, ara, i no solament el químic analític, obté amb la màxima cura les mesures (perquè sap que els tractaments a què vol aplicar els nombres obtinguts exigeixen mesures de la qualitat màxima) i redueix rutinàriament el seu conjunt a una mitjana aritmètica i a una mesura de la dispersió, però després observa els resultats individuals i li entra el dubte de si n'hi ha algun de discordant, discrepant o aberrant en relació amb la resta (als resultats d'aquest tipus, els anglesos els donen el nom tan suggerent d'*outliers*); aplica uns criteris *ad hoc* per a decidir-ho, si cal rebutjar-lo ho farà i haurà de calcular novament els estadístics d'abans, que seran els resultats analítics finals si el problema plantejat era només una determinació analítica. Si no era aquest el cas, sotmetrà el conjunt de resultats a l'anàlisi quimiomètric que calgui, d'acord

amb els procediments establerts, el dels components principals, o el de reconeixement de models o de grups (procediment anomenat pel món *pattern recognition*); o bé tindrà un resultat d'una mesura que haurà de descobrir a quin dels clústers pertany entre els determinats anteriorment; o bé aplicarà alguna de les tècniques de «proporcionament» per establir la distribució proporcionada de contribucions de diferent origen en la mostra analitzada, conegudes les característiques mitjanes de les dels diferents orígens... Amb la potència de càlcul de l'ordinador personal a la punta dels dits, disposant òbviament dels programes adients, dels quals hi ha versions comercials [61], podrà fer i desfer fàcilment, com aquell que juga, amb el goig i l'alegria de qui se sent capaç, de qui sap fer allò que fa, que se sorprèn cada vegada de veure què resulta d'allò que sap fer... És el que anomenem el plaer de les xifres:

Talment un infant a escola és sorprès i meravellat quan descobreix la seva perícia intel·lectual a mesura que domina quantitats més grans de coneixements i assoleix una interpretació millor del món que l'envolta, així mateix el químic es complau quan penetra en els camps delitosos de la quimiometria, no solament quan hi entra per primera vegada sinó també quan s'hi passeja, descobrint a cada pas que fa perspectives noves, racons nous cada cop més fructífers, camins nous cap a regions desconegudes que s'entreveuen més fecundes que les ja fressades [51c].

Tal com ja van veure els esperits més lúcids de la Il·lustració, que el coneixement és instrumental i que de les coses només podem conèixer-ne les regles de comportament susceptibles de mesura, idea que la generalitat del comú no va acceptar i que entre científics posteriors va semblar que s'oblidava, ara l'activitat quimiomètrica ens fa patent que, siguin com siguin les coses, el màxim a què nosaltres podem aspirar és a representar-les per models, com més detallats millor, com més ajustats als comportaments mesurats del sistema millor, però sempre amb un component aleatori d'aquestes mesures no susceptible a altres tractaments que no siguin els estadísticoquimiomètrics. Hem substituït les «lleis» pels «models», i la «veritat» ens queda sempre més enllà, en esferes o en racons inasequibles.

## REFERÈNCIES

1. SZABADVÁRY, Ferenc. *History of Analytical Chemistry*. Traducció de G. Svehla. Oxford: Pergamon, 1966. (Internatl. Series of Monographs in Analytical Chemistry; 12)
2. PEREIRA, Michela. *L'oro dei filosofi, saggio sulle idee di un alchimista del Trecento*. Spoleto: Centro Italiano di Studi sull'Alto Medioevo, 1992. (Biblioteca di Medioevo Latino; 7)
3. MILLÀS VALLICROSA, Josep M. *Assaig d'història de les idees físiques i matemàtiques a la Catalunya medieval*. Barcelona: Estudis Universitaris Catalans, 1931. [Hi ha una edició facsímil a la Biblioteca Clàssics de la Ciència, núm. 1, d'Edicions Científiques Catalanes/CIRIT, Barcelona 1983, amb un pròleg de Joan Vernet, p. 5-13]
4. BERGADÀ, Domingo. «La Matemàtica Renacentista. La Física Renacentista. Las nuevas tentativas de síntesis». A: FELIP, Cid. *Edad Moderna*. Barcelona: Planeta, 1979. (Historia de la Ciencia; 1), p. 102-166.
5. STRUNZ, F.; BUGGE, Günther [ed.]. *Das Buch der grossen Chemiker*. 4a ed. Weinheim: Verlag Chemie, 1974. Vol. 1, p. 32-41 (Albert el Gran), p. 42-51 (Roger Bacon), p. 52-59 (Ramon Llull). [Reproducció inalterada de la primera edició de 1929]
6. TATON, René [ed.]. *Historia general de las ciencias*. Traducció al castellà de M. Sacristán. Barcelona: Ediciones Destino, 1971 i 1973. a) *La ciencia moderna*. Vol. II, p. 146-154. b) *La ciencia contemporánea: El siglo XIX*. Vol. III, p. 101-108.
7. JACOBI, Jolande [ed.]. *Paracelso, textos esenciales*. Traducció de Carlos Fortea. Madrid: Ediciones Siruela, 1995, p. 129. (La Biblioteca Sumerqida; 9)
8. JUNG, C. G. «Paracelsus as a spiritual phenomenon». Traducció de R. F. C. Hull. A: *The Collected Works of C. G. Jung*. Vol. 13: *Alchemical Studies*. Londres: Routledge and Kegan Paul, 1967, p. 109-189.
9. AGRICOLA, Georgius. *De Re Metallica*. Traducció de H. C. Hoover i L. H. Hoover. Nova York: Dover Publications, 1950.
10. LUSA, Guillermo. «Nacimiento del método científico». A: FELIP, Cid [ed.]. *Edad Moderna*. Barcelona: Planeta, 1979. (Historia de la Ciencia; 1), p. 167-182.
11. PARTINGTON, J. R. *A History of Chemistry*. Londres: Macmillan, 1961 i 1964. a) Vol. II, p. 209-241. b) Vol. IV, p. 719-724.
12. HEILBRON, J. L. «Introductory essay». A: FRÄNGSMYR, T.; HEILBRON, J. L.; RIDER, R. E. [ed.]. *The quantifying spirit in the 18th century*. Berkeley: University of California Press, 1994, p. 1-23.
13. RIERA I TUÈBOLS, Santiago. *Ciència i tècnica de la Il·lustració: Francisc Salvà i Campillo (1751-1828)*. Barcelona: Edicions de la Magrana, 1985. (Els Orígens; 14), p. 229-246.
14. PAPP, Desiderio; BABINI, José. «El siglo del Iluminismo». A: MIELI,

## Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

- Aldo [ed.]. *Panorama General de la Historia de la Ciencia*. Vol. 8. Buenos Aires: Espasa-Calpe Argentina, 1955.
15. ECO, Umberto. «Conversación con Diderot». A: FURBANK, P. N. *Diderot: Biografía crítica*. Traducció al castellà de M. T. La Valle. Barcelona: Emecé, 1992, p. 11-19.
  16. KAHANE, Ernest. «Lavoisier, l'académicien». A: *Lavoisier, pages choisies*. Milà: Mondadori, 1976. [Versió italiana d'Adolfo Quilico]
  17. SOLOVIEV, Yuri I. *L'evoluzione del pensiero chimico del 600 ai giorni nostri*. Milà: Mondadori, 1976. [Versió italiana d'Adolfo Quilico]
  18. HEILBRON, J. L. *Weighing imponderables and other quantitative science around 1800*. Berkeley: University of California Press, 1993. (HSPS, Historical Studies in the Physical and Biological Sciences; supl. al volum 24, primera part)
  19. CROSLAND, Maurice. *Historical studies in the language of chemistry*. Londres: Heinemann, 1962, p. 153-167, 170-171.
  20. LUNDGREN, A. «The changing role of numbers in the 18th century chemistry». A: FRÅNGSMYR, T.; HEILBRON, J. L.; RIDER R. E. [ed.]. *The quantifying spirit in the 18th century*. Berkeley: University of California Press, 1994, p. 245-266.
  21. OSTWALD, Wilhelm. *L'évolution d'une science: La chimie*. Traducció de Marcelo Dufour. París: Flammarion, 1909.
  22. BROCK, William H. *The Fontana History of Chemistry*. Londres: Fontana Press (Harper-Collins Publ.), 1992.
  23. a) SIEGFRIED, Robert. «The chemical revolution in the history of chemistry». *Osiris*, 4, 2a sèrie (1988), p. 34-50. b) MCEVOY, John G. «Continuity and discontinuity in the chemical revolution». *Osiris*, 4, 2a sèrie (1988), p. 195-213.
  24. BERNAL, John D. *Science in History*. Londres: C. A. Watts and Co., 1954. [Versió catalana de J. Solé Tura amb el títol d'*Història social de la ciència*, Barcelona, Edicions 62, 1967, vol. 1, p. 379-399]
  25. LOTHIAN, G. F. *Absortion spectrophotometry*. Londres: Hilger and Watts Ltd., 1949, p. 11-15, 105-142.
  26. PEARSON, Karl. *Phil. Mag.*, 5 (1900), p. 157.
  27. GOSSET, W. S. (*Student*). *Biometrika*, 6 (1908), p. 1-25.
  28. SMITH, K. *Biometrika*, 12 (1918), p. 1.
  29. FISHER, Ronald A. *Proc. Internatl. Math. Congr.* (1924), p. 805.  
— *Metron*, 5 (1926), p. 90.
  30. PEARSON, E. S. *Biometrika*, 23 (1931), p. 114.
  31. YATES, Frank. *Emp. J. Exptl. Agric.*, 1 (1933), p. 129.  
— *J. Agric. Sci.*, 23 (1933), p. 108.  
— *J. Agric. Sci.*, 26 (1936), p. 301 i 434.  
— *J. Roy. Statist. Soc. Suppl.*, 2 (1835), p. 181.
  32. BARTLETT, M. S. *J. Agric. Sci.*, 26 (1936), p. 488.  
— *Proc. Royal Soc.*, A 160 (1937), p. 268.  
— *J. Roy. Statist. Soc. Suppl.*, (1937), p. 158.



33. COCHRAN, W. G. *J. Roy. Statist. Soc. Suppl.*, 4 (1937), p. 233. COCHRAN, W. G.; WATSON, D. J. *Emp. J. Exptl. Agric.*, 4 (1936), p. 69.
34. FISHER, R. A. *Statistical Methods for Research Workers*. Edimburg: Oliver and Boyd, 1925. [Hi ha una 11a edició de 1950]  
— *The design of experiments*. Edimburg: Oliver and Boyd, 1929. [Hi ha una 4a edició de 1949]
35. SNEDECOR, G. *Statistical Methods*. Ames (Iowa): Iowa State College Press, 1929. [Hi ha una 4a edició de 1948]
36. SHEWHART, W. A. *Economic Control of Quality of Manufactured Product*. Princeton: Van Nostrand, 1931.  
— *Statistical methods from the viewpoint of quality control*. Washington: Graduate School. U. S. Dept. of Agriculture, 1939.
37. WERNIMONT, G. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18 (1946), p. 587.  
— *Anal. Chem.*, 23 (1951), p. 1572.
38. EISENHART, C.; HASTAY; WALLIS. *Selected techniques of statistical analysis*. Nova York: McGraw-Hill, 1947.
39. YOUNDEN, W. J. *Statistical Methods for Chemists*. Nova York: Wiley; Londres: Chapman and Hall, 1951.
40. DIXON, W. J.; MASEY, F. J. *Introduction to statistical analysis*. Nova York: McGraw-Hill, 1952.
41. WILSON, E. B. *An introduction to scientific research*. Nova York: McGraw-Hill, 1952.
42. BENNETT, C. A.; FRANKLIN, N. L. *Statistical analysis in chemistry and the chemistry industry*. Nova York: Wiley, 1954.
43. DAVIES, O. L. [ed.]. *Design and analysis of industrial experiments*. 2a edició. Nova York: Hafner, 1956.
44. MANDEL, John. *The statistical analysis of experimental data*. Nova York: Interscience, 1964.
45. COCHRAN, William G.; COX, Gertrude G. M. *Experimental designs*. Nova York: Wiley, 1950. [Hi ha una edició facsimil de la 2a edició, de 1957, publicada el 1992 dins la col·lecció Wiley Classics Library, de l'editorial Wiley-Interscience]
46. COX, Gertrude G. M. *Planning of Experiments*. Nova York: Wiley, 1958.
47. WALD, A. *Sequential analysis*. Nova York: Wiley, 1947.
48. DAVENPORT, W. B.; ROOT, W. L. *An introductory to the theory of random signals and noise*. Nova York: McGraw-Hill, 1958.
49. SHANNON, C. E.; WEAVER, W. *The mathematical theory of information*. University of Illinois Press. *Urbana*, 1949.
50. EKSCHLAGER, K.; STEPANEK, V. *Information theory as applied to chemical analysis*. Nova York: Wiley, 1979.
51. CASASSAS, Enric. a) «Els fonaments canviants de la química analítica». *Butlletí Soc. Cat. Ciènc. Fís., Quím. i Matemàt.*, 4, 2a època (1985), p. 27. b) «Introductory address». A: *6th Internatl. Conference on Chemometrics*. Tarragona: juny 1996. c) «Foreword». A:

- Proceedings*. Tortosa: International School of Chemometrics, juny 1989.
52. a) WOLD, Svante. *Kemisk Tidskrift*, 3 (1972), p. 34. b) WOLD, Svante. *Svensk Naturvetenskap*, 200 (1974). c) KOWALSKI, Bruce. *Chem. Inform. and Comp. Sci.*, 15 (1975), p. 201.
  53. WOLD, Svante. *Chemom. Intell. Lab. Systems*, 50 (1995), p. 109-115.
  54. MASSART, D. L.; DIJKSTRA, A.; KAUFMAN, L. *Evaluation and optimization of laboratory methods and analytical procedures*. Amsterdam: Elsevier, 1978.
  55. SHARAF, M. A.; ILLMAN, D. L.; KOWALSKI, B. R. *Chemometrics*. Nova York: Wiley, 1986.
  56. MASSART, D. L. [et al.]. *Chemometrics, a textbook*. Amsterdam: Elsevier, 1988.
  57. DEMING, S. N.; MORGAN, S. L. *Experimental design: A chemometric approach*. Amsterdam: Elsevier, 1987.
  58. TAULER, Romà. *Anàlisi de mesclres mitjançant resolució multivariant de corbes*. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, 1997. (Arxius de les Seccions de Ciències, Secció de Ciència i Tecnologia; 113).
  59. GELADI, Paul; SMILDE, Age. *Chemom.*, 9 (1995), p. 1-2.
  60. BROWN, Steve D. *Chemom. Intell. Lab. Systems*, 30 (1995), p. 49-58.
  61. FORINA, M. [et al.]. *PARVUS, an extendable package of programs for data exploration, classification and correlation*. Elsevier-Scientific Software. Amsterdam, 1988.

---

## 2. INTRODUCCIÓ A LA NEUROFISIOLOGIA DELS SENTITS

---

Josep M. Arqué i Bertran\*

### 2.1. CONCEPTE D'ANALITZADOR SENSORIAL

---

Els diferents sentis són detectats per l'organisme mitjançant estructures que configuren el que es coneix per *analitzador sensorial*. Cada modalitat sensorial (gust, olfacte, tacte, visió, audició i equilibri) té el seu analitzador sensorial respectiu. Aquests es componen de: 1) L'òrgan dels sentits: conjunt d'estructures especialitzades entre les quals destaquen les cèl·lules receptores que faciliten i possibiliten la captació i transducció dels estímuls sensorials. 2) Les vies nervioses de conducció. 3) Els centres nerviosos on s'integra i s'emmagatzema la informació.

#### 2.1.1. *Fases de la percepció sensorial*

En tota percepció sensorial s'esdevenen els fenòmens següents:

1) La captació de l'estímul. Els receptors reaccionen específicament a cada tipus d'estímul. L'energia de l'estímul arriba a les cèl·lules receptores, modifica la permeabilitat dels canals iònics de la membrana i indueix canvis en la polaritat cel·lular: potencial de receptor (o potencial generador, en el cas que les cèl·lules receptores siguin d'origen nerviós).

2) La transducció. Aquesta consisteix en la transformació del potencial de receptor o/i generador dels receptors en canvis de

\* Unitat de Fisiologia Mèdica, Universitat Autònoma de Barcelona.

## Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

### TAULA

#### *Classificació de les modalitats sensorials (adaptat de Ganong)*

<i>Modalitat sensorial</i>	<i>Energia de l'estímul</i>	<i>Òrgan receptor</i>	<i>Tipus de receptor</i>
<i>Química</i>			
química comuna	molècules	diversos	terminals nerviosos lliures
oxigen arterial	tensió d'O <sub>2</sub>	cos carotidi	terminals nerviosos
pressió osmòtica	pressió osmòtica	hipotàlem	osmoreceptors
glucosa	glucosa	hipotàlem	glucoreceptors
pH	ions	medulla	neurones
<i>Gust</i>	ions i molècules	llengua i faringe	botó gustatiu
<i>Olfacte</i>	molècules	nas	cèl·lules bipolars
<i>Somatosensorial</i>			
tacte	mecànica	pell	terminals nerviosos lliures
pressió	mecànica	pell i teixit profund	terminals nerviosos
temperatura	temperatura	pell, hipotàlem	terminals nerviosos i neurones centrals
dolor	diversos	pell i diversos	terminals nerviosos
<i>Múscul</i>			
pressió vascular	mecànica	vasos sanguinis	terminals nerviosos
estirament musc.	mecànica	fus muscular	terminals nerviosos
tensió muscular	mecànica	òrgans dels tendons	terminals nerviosos
posició articular	mecànica	articulació i lligaments	terminals neviosos
<i>Equilibri</i>			
accel. lineal	mecànica	vestíbul	cèl·lules ciliars
accel. regular	mecànica	vestíbul	cèl·lules ciliars
<i>Oïda</i>	mecànica	còclea	cèl·lules ciliars
<i>Visió</i>	electromagnètica	retina	fotoreceptors

l'excitabilitat de les fibres nervioses amb les quals estan connectades.

3) La conducció de la informació sensorial per les vies nervioses. Es realitza mitjançant els potencials d'acció que es transmeten en forma d'impulsos elèctrics per les fibres nervioses. El contingut del missatge viatja de manera codificada: una major intensitat de l'estímul es tradueix en un increment de la freqüència de descàrrecs

ga dels potencials d'acció. En el seu recorregut, les vies nervioses estableixen escales sinàptiques en diferents nuclis i centres nerviosos abans d'arribar al seu destí final, que són les àrees cerebrals primàries. Prèviament, les vies sensorials travessen la formació reticular i el tàlem, els quals modulen i filtren la informació (excepte el cas de l'olfacció, que no passa per aquestes estructures per arribar a les àrees primàries).

4) La integració. Es produeix en els centres especialitzats del cervell: les àrees primàries. Aquestes elaboren la informació de manera progressivament més complexa fins a completar el procés en les àrees secundàries (situades en les zones circumdants). Existeix un elevat grau d'organització i diferenciació somatotòpica (anatòmica) entre les fibres que recullen la informació dels receptors en una zona sensorial determinada, les fibres durant el seu trajecte i les zones corticals on finalment es projecten. És a dir, que aquesta organització possibilita la percepció dimensional de les sensacions (en l'espai i del propi organisme) i la identificació de les diferències qualitatives (com, per exemple, les diferents gammes tonals acústiques, les característiques de la percepció tàctil, etc.).

5) Emmagatzematge. Finalment, la informació sensorial es guarda en les mateixes àrees sensibles (primàries i secundàries) i la seva elaboració conceptual es «memoritza» en les àrees terciàries, els lòbuls temporal i frontal i l'hipocamp.

### 2.1.2. Fenòmens electrofisiològics implicats

Hi ha tres fenòmens elèctrics en els quals es fonamenta el procés neurosensorial: el potencial de receptor, el potencial d'acció i els potencials sinàptics.

#### 2.1.2.1. El potencial de receptor

El potencial de receptor consisteix en el canvi de polaritat de la cèl·lula receptora sensorial en interaccionar amb l'estímul. Exceptuant-ne el cas dels fotoreceptors retinians (cèl·lules bastonet i cons), que responen hiperpolaritzant-se, la resta de receptors coneguts es despolaritzen, és a dir, disminueixen l'electronegativitat interna de la cèl·lula (la major part de casos, per una entrada d'ions  $\text{Na}^+$ ).

## Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

El potencial de receptor es caracteritza perquè reuneix les propietats dels potencials electrònics: *a)* Són graduals, més intensos en funció de la intensitat de l'estímul. *b)* Són susceptibles de sumació en l'espai i el temps: és a dir, s'aconsegueix un increment de potencial més gran si els estímuls incideixen en zones contigües o es produeixen en successió repetitiva contínua en el mateix punt. *c)* Es propaguen en sentit decreixent en funció de la distància. *d)* No són afectats pels anestèsics locals.

### 2.1.2.2. El potencial d'acció

Conegut també per *potencial d'espiga* o *impuls nerviós*, consisteix en una inversió del potencial de la membrana neuronal (electronegativa en estat de repòs). Es desencadena quan la fibra nerviosa es

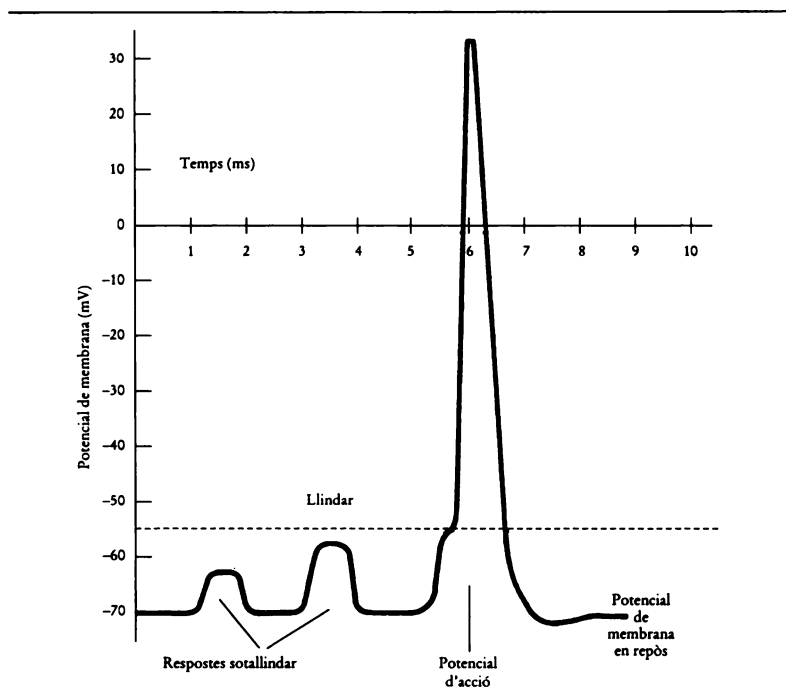


FIGURA 1. El potencial d'acció.

despolaritza parcialment fins a arribar al llindar d'excitabilitat a partir del qual es desencadena tot el procés. Pot ser induït per l'arribada de potencials de receptor, d'estímuls directes (físics) sobre la fibra mateix, per potencials postsinàptics excitatoris (PEPS) procedents d'altres vies neuronals, o bé pot ser degut a la mateixa autoexcitabilitat de la cèl·lula.

### 2.1.2.3. Els potencials postsinàptics

Són petits canvis de polaritat de la membrana neuronal post-sinàptica que poden ser de signe excitatori (PEPS) o inhibitori (PIPS). Elèctricament, tenen propietats similars al potencial de receptor: són d'acció local, gradual i estan subjectes a sumació espacial i temporal. La coincidència de diversos potencials postsinàptics del mateix signe generen efectes de sumació i facilitació sobre les neurones en les quals convergeixen; d'aquesta manera s'estableix un mecanisme regulador de la seva excitabilitat. Aquests potencials són els responsables de la detecció i caracterització dels diferents components de les respostes evocades sensorials (sometèsiques, visuals, acústiques...).

### 2.1.3. *Atributs de la percepció sensorial*

#### 2.1.3.1. La localització

La identificació localitzadora es basa en l'estreta correlació entre la ubicació dels receptors, la disposició de les vies nervioses i la representació somatotòpica en les àrees cerebrals sensorials específiques. Quan, amb independència de l'estimulació dels receptors, s'estimulen directament les fibres nervioses que transporten una percepció, pot obtenir-se un efecte localitzador, com succeeix en els casos de pèrdua d'una extremitat, on hi ha sensacions virtuals en ser estimulades les fibres nervioses perifèriques, fenomen conegut per *membre fantasma*.

## Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

### 2.1.3.2. La intensitat

Aquesta depèn del nombre i el grau d'estimulació dels receptors, dels fenòmens de reclutament d'unitats sensitives (nombre de circuits neuronals paral·lels que s'activen), de l'eficiència del filtratge dels impulsos nerviosos que arriben a les àrees sensitives, així com de l'estat mental o psicològic del subjecte. És conegut de tothom que l'atenció i l'estat psicològic de l'individu modifica la discriminació respecte al dolor i la tolerància a aquest. Els estímuls d'elevada intensitat generen una percepció dolorosa o desplaent.

### 2.1.3.3. L'adaptació

És conegut que hi ha fenòmens d'adaptació fisiològica responsables d'una disminució de la percepció sensorial. Existeixen diferents nivells i mecanismes d'adaptació en relació amb els estímuls. Un primer nivell d'adaptació depèn dels receptors mateixos. Els receptors caracteritzats per una adaptació ràpida es coneixen per receptors *fàsics*, mentre que els que no s'adapten o ho fan lentament es denominen *tònics*. En relació amb els diferents tipus de receptors existents, hi ha una gran varietat de comportaments. En general, els receptors relacionats amb funcions puntuals i altament discriminatives tendeixen a ser fàsics.

Un segon nivell d'adaptació és el fenomen d'habitució de la formació reticular i el tàlem, que frenen o prioritzen l'entrada d'impulsos que finalment accedeixen a una zona més o menys àmplia del còrtex. Aquest mecanisme facilita l'atenció.

Un tercer nivell obeeix a un fenomen d'adaptació psicològica.

### 2.1.3.4. L'apreciació qualitativa

En la percepció d'un estímul complex, és a dir, en la percepció dels matisos i contrastos sensorials de les diferents modalitats, hi intervenen diversos mecanismes:

a) Receptors específics; per exemple, en la sensibilitat somàtica hi ha receptors específics del tacte, la temperatura, la posició, les vibracions. La visió dels colors està basada en l'existència de tres tipus de cons, que es diferencien pel fet de tenir un pigment especialment sensible a una longitud d'ona (verd, taronja i blau).



b) Interaccions fisicoquímiques amb les membranes receptors (olfacte i gust).

c) Fenòmens de retroinhibició entre vies per a millorar el contrast (d'una via que és més estimulada respecte a les veïnes, que han sofert una menor intensitat d'estimulació).

d) Fenòmens de correspondència: en les percepcions més discriminatives, més fines (epicrítiques), s'observa un procés de paral·lelisme entre el nombre de receptors i el nombre de fibres nervioses que recullen la informació. Inversament, en les percepcions més grolleres o menys discriminants, predomina un procés de convergència de molts receptors sobre poques fibres nervioses, és a dir, hi ha una menor representació del nombre de receptors.

e) Participació de diferents sentits: és el cas de la sensació gustativa, que, a més d'estar configurada per una determinada combinació dels gustos anomenats *purs* (dolç, salat, àcid i amargant), depèn de la participació del sentit de l'olfacte (l'aroma) i del tacte (textura i temperatura) dels aliments.

### 2.1.3.5. El concepte

El conjunt complex de la informació sensorial permet establir la idea conceptual dels objectes. En aquesta direcció, són decisius els treballs realitzats per Sperry (pels quals fou guardonat amb el Premi Nobel), basats en pacients als quals s'havia desconnectat els dos hemisferis mitjançant secció del cos callós. Sperry observà que, en tancar els ulls i posar un determinat objecte (per exemple, una clau) a la mà dreta (pressuposant que el subjecte fos dretà), l'individu era capaç de conceptualitzar l'objecte en qüestió; mentre que si l'estímul era presentat a la mà contrària (esquerra), tot i palpar l'objecte, era incapaç d'arribar a determinar-ne el nom. Aquest dèficit s'explica per la incomunicació entre els dos hemisferis i la manca d'accés de l'hemisferi dret a l'àrea d'especialització del llenguatge (ubicada en l'hemisferi esquerre).

### 2.1.3.6. La interpretació

La percepció no és la recepció passiva dels senyals sensorials individuals, sinó que suposa la interpretació activa del significat

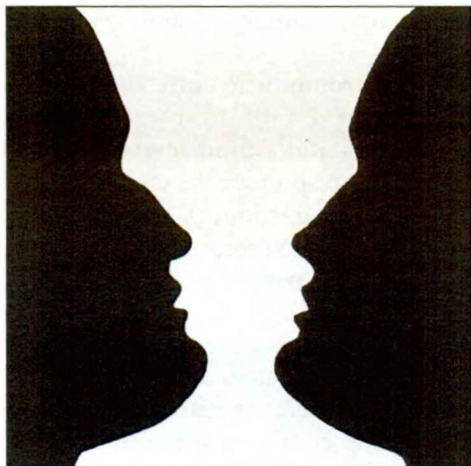


FIGURA 2. En aquesta figura, les àrees negres apareixen com cares i les blanques com el perfil d'un gerro. La nostra percepció alterna entre aquestes dues interpretacions. Això il·lustra el fet que percebem models com a conjunts consistents, cada un diferent de l'altre. També il·lustra que la percepció implica prendre una «decisió» sobre allò que és la figura (*senyal*) i allò que és el fons (*soroll*). Finalment, mostra que la percepció no és només passiva, de senyals individuals, sinó que suposa la interpretació activa pel cervell del significat dels models de l'estímul. (Figura i comentari de Gregory.)

conceptual dels estímuls rebuts. Un exemple clar és el proposat per Gregory (1966), on una mateixa figura pot ser interpretada de dues maneres diferents: com dues cares (la part fosca) o com un gerro (la part clara). Aquesta elaboració complexa depèn d'estructures superiors (les àrees terciàries i el lòbul frontal).

## 2.2. EXPLORACIONS D'AVUACIÓ NEUROSENSORIAL

---

S'han desenvolupat diferents tècniques per a poder valorar els diferents graons de la cadena sensorial i, d'aquesta manera, accedir a l'estudi funcional, diagnòstic i de correcció física o bé de tractament medicoquirúrgic dels diferents sistemes sensorials.

### 2.2.1. *L'agudesa sensorial*

En el cas de la visió i de l'oïda, per a determinar-ne la capacitat funcional, hem de mesurar, respectivament, l'agudesa visual (capacitat de discriminar dos punts en la distància) i el llindar de sensibilitat auditiva (audiometria) per a les diferents bandes tonals.

### 2.2.2. *Potencials d'òrgan receptor*

El segon nivell d'estudi és el dels potencials d'òrgan receptor per tal de conèixer si el dèficit sensorial és per afectació dels receptors. Mitjançant elèctrodes podem obtenir els potencials del conjunt de receptors en estimular-los: electroretinogrames, electrocoqueogrames.

De manera indirecta, pot obtenir-se informació dels receptors i de les vies vestibulars (inaccessibles) explorant els moviments dels globus oculars (accessibles i fàcils d'explorar), ja que existeixen estretes interconnexions nervioses entre els dos sistemes. Aquest és el cas de l'electronistagmograma: registre del nistagme (moviment de desviament automàtic dels globus oculars, que presenta un doble component: lent, d'influència tònica —lenta i sostinguda— laberíntica, i ràpid, d'influència fàsica —ràpida i breu— de caràcter corrector, generat pels nuclis nerviosos motors oculars que inerven la musculatura extrínseca ocular i retornen la mirada sobre el punt d'interès de la visió). El nistagme pot desencadenar-se estímulant els canals semicirculars, tèrmicament (amb aire fred o calent sobre el conducte auditiu extern) o rotatoriament, de manera que les característiques del nistagme (la intensitat, durada del temps de latència abans de desencadenar-se, etc.) ens informen de la funció laberíntica (excitabilitat, lesió, etc.).

### 2.2.3. *La velocitat de conducció nerviosa*

El seu estudi permet de conèixer l'eficàcia del transport d'impulsos a través del nervi. La velocitat té relació directa amb el diàmetre de l'axó i el grau de mielinització de la fibra. La velocitat pot determinar-se, tant en les arrels sensibles com en les motores, si

## Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

coneixem la distància entre el punt on s'aplica l'estímul (elèctric) i un segon elèctrode situat a una distància coneguda. La velocitat de conducció varia entre 0,5 m/s per a les fibres no mielinitzades (que transporten el dolor difús) i els 120 m/s de les mielinitzades de major diàmetre, les de la sensibilitat propioceptiva (profunda) i cinestèsica (vibratòria).

Existeixen taules estandarditzades dels valors normals de les diferents arrels nervioses. D'aquesta manera, pot establir-se quan hi ha una alteració de la percepció o percepció motora per una afectació del nervi.

### 2.2.4. *Els potencials evocats*

Les respostes evocades són senyals induïts —per estímuls sensorials perifèrics— en els diferents segments del sistema nerviós central, on les vies nervioses fan escala sinàptica. Hi ha una correspondència entre els diferents components que configuren les respostes i el nivell sinàptic on fan escala. Aquesta correspondència, la latència dels components, la morfologia i la simetria del registre, aporten una valuosa informació de valor funcional i diagnòstic. Lògicament, poden obtenir-se diferents modalitats de potencials evocats en funció dels sistemes sensorials explorats.

### 2.2.5. *La tomografia per emissió de positrons*

Les possibilitats d'aquesta tècnica permeten un estudi topogràfic no invasiu en viu dels processos metabòlics i bioquímics del teixit cerebral, mitjançant l'administració a la sang de compostos marcats emissors de positrons, que es caracteritzen perquè presenten una vida mitjana curta i una dosi de radiació baixa.

Aquesta tècnica s'ha aplicat amb èxit a l'estudi dels mecanismes d'activació cortical durant la percepció i ha servit per a posar de relleu les diferents zones d'especialització cortical: s'han apreciat increments en l'índex d'utilització de glucosa en les àrees visuals occipitals en funció de la complexitat de l'estímul visual; s'ha vist que els estímuls verbals indueixen increments asimètrics d'activació de les àrees del llenguatge de l'hemisferi esquerre (còrtex frontotemporal), mentre que els estímuls no verbals (música

per piano) indueixen activació difusa de l'hemisferi dret. També s'han evidenciat augments en les àrees parietals en realitzar moviments complicats de la mà contralateral.

## BIBLIOGRAFIA

---

- ARQUÉ, J. M.; FROST, J. J. «Utilidad de la tomografía por emisión de positrones en el estudio del sistema nervioso central». *Medicina Clínica*, 94 (1990), p. 633-636.
- GANONG, W. F. *Manual de fisiología médica*. México: El Manual Moderno, 1974.
- GREGORY, R. L. *Eye and brain: The psychology of seeing*. Londres: Weidenfeld and Nicolson, 1966.
- PHELPS, M. E.; MAZZIOTTA, J. C.; SCHELBERT, H. R. *Positron emission tomography and autoradiography*. Nova York: Raven, 1986.
- SCIARRETTA, G.; BERGAMASCO, B. *Potenziali Corticali Evocati: Tecnica e applicazione clinica*. Florència: OTE Biomedica, 1975.
- SHEPHERD, G. H. *Neurobiología*. Barcelona: Labor, 1985.
- SPERRY, R. W.; GAZZANIGA, M. S.; BOGEN, J. E. «Interhemispheric relationships; the neocortical commissures; syndromes of hemisphere disconnection». A: VINKEN, P. J.; BRUYN, G. W. [ed.]. *Handbook of clinical neurology*. Vol. 4. North Holland Publishing Co., 1969.
- TORTORA, G. J.; EVANS, R. L. *Principles of human physiology*. Nova York: Harper & Row Publishers, 1986.



---

### 3. LA MESURA PSICOLÒGICA DE LES SENSACIONS: DETECCIÓ, DISCRIMINACIÓ, ESCALAMENT

---

Joan M. Malapeira i Gas\*

Plantejar-se el tema de la mesura psicològica de les sensacions és equivalent, si es vol adoptar una posició objectiva, a parlar de l'àmbit de teorització i experimentació de la psicofísica, utilitzant, de bon principi, el terme en el seu sentit més ampli, és a dir, el de tot allò que es planteja la relació entre estímuls (definitos o definibles físicament) i respostes (mesurades directament o indirectament) i intenta esbrinar el tipus d'aquesta relació.

Aquesta serà la perspectiva adoptada aquí: més que presentar un llistat més o menys elaborat del nivell de coneixements assolits per la psicologia en l'àmbit de les sensacions o de les diferents modalitats sensorials, analitzarem les propostes teòriques i els procediments emprats, fonamentalment en el laboratori, per les diferents tendències que han existit al llarg de la història de la psicofísica, a fi que sigui el lector qui valori la manera de treballar i la validesa de les dades obtingudes mitjançant la utilització d'aquests procediments.

El punts centrals sobre els quals, en opinió de l'autor, cal fer més èmfasi, donades les seves implicacions, possibilitats i un cert caire innovador, són els quatre següents:

1) La relació entre les característiques de la demanda implícites en una tasca experimental i el tipus de dades que se n'obtenen (i, per tant, el tipus de relació que es pot establir entre estímuls i respostes i el tipus d'ajust a una funció teòrica). Això implica, com tractarem

\* Professor titular de psicologia experimental, Departament de Metodologia de les Ciències del Comportament, Universitat de Barcelona.

més endavant de demostrar, que part de la històrica polèmica sobre quina és l'aproximació teòrica més ajustada a les dades, si la funció logarítmica o la funció potencial, és una falsa polèmica.

2) La importància dels factors contextuals i seqüencials, ja normalment contemplats, però també la dels factors procedimentals, que molt sovint tenen més incidència sobre les dades. La consistència dels resultats, la variabilitat intraindividual i la constatació de diferències interindividuais significatives poden ésser atribuïdes, de vegades, als valors emprats de les «constants funcionals».

3) Les aportacions que es poden derivar de les concepcions teòriques de la teoria de la detecció de senyals per a una anàlisi sensorial més acurada del que permet la psicofísica, tant l'anomenada *clàssica* com la *psicofísica subjectiva* de Stevens (vegeu, per exemple, l'important llibre de Laming, 1986).

4) Els criteris operatius existents per a l'optimització de l'ús de la tècnica dels temps de reacció per a l'anàlisi del processament sensorial i algunes de les seves característiques (propietats físiques de l'estímul, discriminació entre estímuls, diferències entre modalitats sensorials, etc.).

### 3.1. LA PSICOFÍSICA EN L'ESTUDI DE LES SENSACIONS

---

#### 3.1.1. *Concepte i objectius de la psicofísica*

Com passa normalment en psicologia, podem trobar diferents definicions del que s'entén per *psicofísica*, que intenten abastar un ventall més o menys ample dels fenòmens que s'hi inclouen. Algunes de les definicions poden ser, per exemple: «La psicofísica és l'estudi científic de la relació entre estímulo i sensació» (Gescheider, 1976), «És la branca quantitativa de l'estudi de la percepció, que examina les relacions entre estímuls observats i respostes, a més de les causes d'aquestes relacions», «És el conjunt de supòsits que descriuen com un organisme processa la informació de l'estímul sota condicions acuradament específiques» (Baird i Noma, 1978), «És la ciència de la resposta dels organismes a configuracions estimulatives» (Stevens, 1975).

Per tant, i amb això es pot veure fàcilment la connexió amb el



tema central d'aquest curs, els aspectes bàsics en el treball de la psicofísica són els relacionats amb els problemes de la mesura i de les possibilitats d'aquesta en ciències humanes, els diferents tipus d'escala de mesura, les tècniques per a l'establiment de les escales sensorial i psicològica..., juntament amb el problema dels llindars sensorials (absolut i diferencial).

Els objectius que assoleix fàcilment la psicofísica mitjançant el tipus de recerca que utilitza, presentats esquemàticament, són (això és un intent de respondre una pregunta no formulada explícitament, però sí freqüentment present en debats sobre la recerca psicològica i la mesura psicològica de les sensacions):

a) Aportació de dades importants en el camp de la percepció.  
b) Establiment d'un complement necessari per a l'anàlisi del funcionament dels òrgans sensorials, junt amb la fisiologia sensorial (vegeu, per exemple, en el camp de l'audició, obres del tipus de les d'Evans i Wilson [1975] o de Klinke i Hartmann [1983], amb títols tan demostratius com *Psychophysics and physiology of hearing* o *Hearing-physiological bases and psychophysics*, respectivament). El caire interdisciplinari que necessàriament cal adoptar en el tractament sistemàtic del tema de les sensacions queda demostrat clarament en la monumental obra que Carterette i Friedman, com a editors, van dirigir des del 1974 al 1978, titulada *Handbook of perception*, i encara que hom pot no estar d'acord amb l'organització d'alguns volums (per exemple, el II o el IV), és just reconèixer la importància d'una obra d'aquestes característiques, que permet de veure la interrelació entre la psicofísica i la fisiologia dels sentits, i que té l'interès addicional de donar a conèixer els aspectes bàsics i fonamentals, si més no, de les característiques físiques dels estímuls específics dels diferents sistemes sensorials.

c) Introducció de la mesura i de les tècniques de la construcció d'escala dins de la psicologia.

d) Aportació de procediments rigorosos en la recerca de laboratori.

e) Constitució d'un camp de proves de l'ajust de les dades empíriques a determinats models matemàtics.

f) Determinació dels elements que intervenen en la presa de decisions.

g) Establiment del pes de determinats factors cognitius i procedimentals en els processos de detecció o de discriminació sensorial.

Aquest tipus d'objectius es poden complir gràcies al rigor que implica normalment el treball de la psicofísica, la qual ha dedicat tants o més esforços a perfilar els propis mètodes, procediments i tècniques, com al fet d'establir dades significatives sobre les principals funcions sensorials. Potser caldria reconèixer la importància d'aquest fet amb els termes que ja he utilitzat en altres ocasions: aquestes funcions poden realitzar-se amb garanties a causa principalment de la situació especialment estandarditzada, de l'entrenament exhaustiu dels subjectes, de la gran quantitat de mesures que els experiments psicofísics normalment generen, i que, per tant, condueixen a una optimització de rendiments o d'execucions, i de l'optimització, que fa possible l'anàlisi exhaustiva dels factors o mecanismes que intervenen en qualsevol tasca de tipus sensorial.

### 3.1.2. *Problemes centrals que es plantegen*

Com assenyalen encertadament Luce (1963) o Snodgrass (1975) els quatre problemes bàsics de la recerca psicofísica són:

a) *Detecció*. La pregunta central és: hi ha algun estímul present en aquest interval d'observació? La situació de registre és la detecció d'estímuls o senyals en un context de no-soroll experimental, encara que sempre existeixi una activitat neural que pot considerar-se «soroll» sobre la qual l'estímul o senyal ha de ser captat, percebut o detectat. El problema, que pot plantejar-se de maneres molt diferents, com comentarem després, en analitzar els procediments bàsics de treball, tant pel que fa a la psicofísica com pel que fa als nous procediments propis de la teoria de la detecció de senyals, es relaciona amb l'existència, amb l'establiment empíric i amb la possible quantificació (en l'escala de valors físics de la dimensió estudiada dels estímuls) d'un llindar absolut, inferior o superior.

b) *Reconeixement*. La pregunta central és: quin estímul és el que està present en un determinat interval d'observació? o quin és, d'entre diverses possibilitats? La situació de registre és el reconeixement dels patrons dels estímuls prèviament presentats o etiquetats, amb presentació successiva o simultània. El problema també pot plantejar-se de diferents maneres, encara que cal destacar que, en el camp específic de la memòria de reconeixement,

s'han desenvolupat una sèrie de models potents derivats de la teoria de la detecció de senyals. Un altre camp típic relacionat amb qüestions de reconeixement és l'estudi del llenguatge, tant en relació amb l'índex de detectabilitat com en relació amb l'índex d'intel·ligibilitat.

c) *Discriminació*. La pregunta central és: hi ha diferència entre l'estímul 1 i l'estímul 2? La situació de registre és la discriminació sensorial o potència resolutiva dels sistemes sensorials; es pot considerar com el punt central en molts dels moments de l'evolució històrica de la psicofísica. El problema, igual que el de la detecció, pot plantejar-se amb mètodes diversos, encara que els tres mètodes clàssics serien els més adients per a l'establiment d'un índex de discriminació, l'índex diferencial o DAP (diferència tot just percebuda). No tots els mètodes, com comentarem després, són igualment adients si tenim en compte dos criteris bàsics: precisió i constància. L'establiment d'una unitat constant i pròpia de cada modalitat sensorial té la doble finalitat de comparar diferents modalitats sensorials i de proporcionar una mesura per a l'establiment d'una escala sensorial.

d) *Establiment d'una escala*. La pregunta central és: quanta o quina és la diferència entre l'estímul 1 i l'estímul 2? La qüestió es relaciona amb les escales de mesura i es refereix a com és capaç de quantificar el subjecte diferències entre estímuls presentats simultàniament o succesivament. Quin és el rigor i consistència d'aquesta quantificació (problema de l'isomorfisme entre l'escala de mesura i la dimensió sensorial estudiada), si és possible o no la mesura subjectiva directa per part del subjecte, o bé si cal treballar indirectament a partir dels límits d'incertesa o variabilitat de les respostes dels subjectes, són algunes de les qüestions que es plantegen en aquest problema bàsic. El mètode indirecte fechnerià d'establiment d'escales, el psicològic de Thurstone o el directe de Stevens són les posicions bàsiques que han aparegut davant d'aquest problema al llarg de la història de la psicofísica.

No tots els problemes plantejats han estat tractats amb la mateixa extensió i profunditat; no tots ells són igualment interessants per als dos grans corrents teòrics i metodològics de la psicofísica. En la tradició de Fechner el problema central és el de la discriminació sensorial i, complementàriament, el de la detecció i l'establiment d'escales. En la tradició de Stevens, el problema central és aquest darrer i, subsidiàriament, el de la discriminació.

Cal remarcar, com es farà palès més endavant, que el problema de la detecció i el problema de la discriminació van lligats estretament, ja que es podria definir la discriminació com un cas específic de detecció.

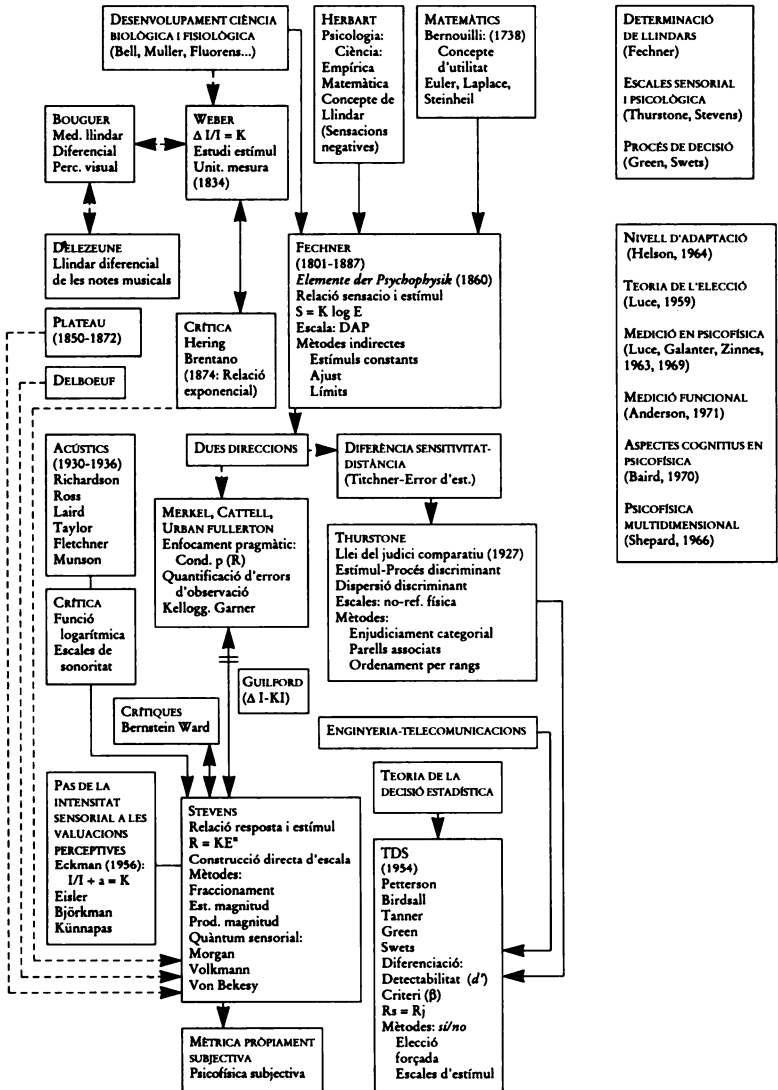
### 3.1.3. *Referència a l'evolució històrica i les seves implicacions*

No és la meua intenció entrar en una anàlisi de la història de la psicofísica, ni tan sols en una presentació esquemàtica d'aquesta. L'única intenció, en presentar el quadre adjunt, és reflectir la complexitat de la dita evolució i destacar l'existència dels quatre grans nuclis d'influència: tradició fechneriana, tradició de Stevens, tradició de Thurstone i sorgiment dels plantejaments de la teoria de la detecció de senyals. Considero que pot ser útil al lector per tal d'anar situant els comentaris que es facin al llarg del present capítol i poder establir relacions entre els autors, els enfocaments teòrics i els procediments.

Les implicacions que tot això ha tingut per a la història de la psicologia, per al seu desenvolupament com a ciència i per a l'objectivització progressiva dels conceptes psicològics, conjuntament amb la millora dels estris de recerca emprats, és fonamental, i requeriria un comentari que hauria de ser necessàriament extens.

El quadre no fa referència a la psicofísica actual ni als tòpics que es plantegen autors tan importants com Gescheider, Marks, Teghtsoonian, Gelfan, Terhardt, Parducci, Sanduski, Mellers, Zwislocki, Corso, Lockhead, Levine, Falmagne, Laming, Watson, Birnbaum, Treisman, etc.

Quadre resum  
de les idees bàsiques vinculades amb l'evolució de la psicofísica



Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

### 3.1.4. Model general implicat (supòsit bàsics)

El supòsit bàsic de la psicofísica es pot plantejar de la manera següent:

$$E \text{ ----- } R_s \text{ ----- } R_j,$$

on E representa l'estímul que provoca la resposta sensorial,  $R_s$ , que el subjecte valora/jutja i comunica verbalment en la forma de resposta de judici,  $R_j$ . En psicofísica clàssica,  $R_j$  és (quan s'utilitzen mètodes indirectes) «sí/no» si estudiem el llindar absolut, o «més/igual/menys» si estudiem el llindar diferencial.

Se suposa que  $R_j$  és igual a  $R_s$ , i això implica que no hi ha factors de decisió per part del subjecte, per la qual cosa

$$R_j = R_s = f(E).$$

Si el plantejament és correcte, l'objectiu serà establir quina llei defineix la funció, és a dir, quina relació hi ha entre els valors dels estímuls i les respostes sensorials. Com després comentarem breument, les dues propostes bàsiques han estat la llei que estableix una funció logarítmica

$$R_s = K \log E$$

i la llei que postula una funció potencial

$$R_s = K E^n.$$

De totes maneres, com és fàcilment imaginable, la igualtat establerta entre  $R_j$  i  $R_s$ , s'ha qüestionat teòricament i empíricament, i les dades han reflectit que les relacions són més complexes, àdhuc per a tasques de tipus senzill.

D'una part, la teoria de la detecció de senyals ha plantejat la necessitat de diferenciar dos processos de la manera següent:

$$R_j = f(R_s, \text{criteri})$$

i, al mateix temps,

$$R_s = f(E, \text{sistema sensorial})$$

i

criteri = (resultat de  $R_s$ , conseqüències de la decisió, factors psicològics).

Aquestes funcions poden ser definides per l'obtenció de dos paràmetres diferents:

$d'$  = índex de detectabilitat,

$\beta$  = criteri que adopta el subjecte en la valoració de la resposta sensorial.

D'altre part, tal com vàrem analitzar en un altre moment (Malapeira i Guardia, 1984) existeixen una sèrie de factors contextuals, procedimentals, serials i seqüencials que també, com demostren clarament les dades empíriques, afecten (i de vegades determinen) la resposta del subjecte. Recollint aquests aspectes, hauríem de plantejar quelcom semblant al que segueix:

$R_s = f(E, \text{estat de l'organisme, context, procediment, seqüència dels estímuls})$ .

Encara que més endavant ho comentarem, tan sols com a exemple de la importància del que estem comentant, Wier, Gesteadt i Green (1976) varen constatar que les DAP per a la freqüència d'un so amb un estàndard fix de 1.000 Hz obtingut pel mètode de l'ajust és al voltant de la meitat de la mida de la DAP obtinguda pel mètode dels estímuls constants; d'altres treballs demostren que si el rang dels estímuls és ampli, l'exponent és més baix que si és estret, i d'altres que si la posició de l'estàndard és cap a la meitat de la sèrie, l'exponent és més gran que si la posició és més extrema, etc.

Però, a més, hi ha factors (fonamentalment procedimentals) que també poden afectar directament  $R_s$  (per exemple, les instruccions) i determinats factors cognitius relacionats amb l'estratègia adoptada, l'experiència del subjecte, determinats trets de personalitat que encara fan més complexa la relació que es pot establir entre els valors dels estímuls i les respostes manifestes del subjecte.

### 3.2. SUPÒSITS TEÒRICS SOBRE EL LLINDAR SENSORIAL I LA RELACIÓ ESTÍMUL-SENSACIÓ-RESPOSTA

---

Comentaré breument algun dels aspectes teòrics implicats en el tema que ens ocupa, amb la finalitat només d'enunciar-los, sense entrar en una anàlisi a fons, que no seria factible en un comentari de caire general com el present, en el qual l'objectiu és aproximar-nos a la temàtica, més que aprofundir en un aspecte concret d'aquesta.

#### 3.2.1. Teories o concepcions sobre el llindar sensorial

El llindar és un concepte estadístic aproximatiu (50% de les respostes) (Guilford, 1954). Parlem d'un *llindar absolut* (inferior, superior) i d'un *llindar diferencial*. No es contempla com una constant, però es pot definir. Quan parlem del llindar estem posant en relació quatre continus: estímul (físic), excitació (fisiològic), sensorial (procés mental) i judici (resposta del subjecte). Eckman assenyala el problema que introdueix el soroll sensorial degut a l'activitat neural espontània. La determinació del llindar depèn de l'estat de l'organisme, del mètode específic utilitzat i de les característiques de la situació experimental.

a) Teoria clàssica i teoria del quàntum neural: la teoria clàssica

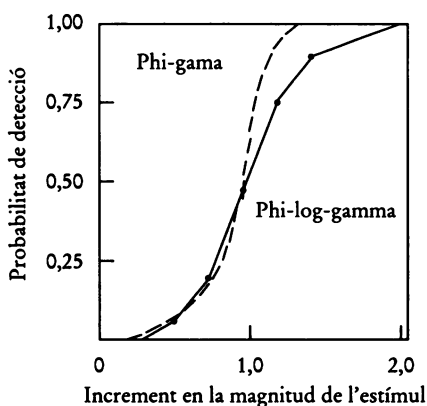


FIGURA 1. Representació gràfica de la teoria clàssica del llindar sensorial.



del llindar se centra en autors com Fechner (1860), Cattell (1893), Jostrow (1898), Urban (1910), etc. No contempla el llindar com un punt fix, sinó variable; pressuposa la idea de continu en la dimensió sensorial. Dins de la teoria clàssica del llindar, podríem fer referència a la hipòtesi *phi-gamma* o a la hipòtesi *phi-log-gamma*, que prediu l'ogiva de la distribució normal acumulada quan la probabilitat de resposta es representa en funció de la magnitud de l'estímul o del seu logaritme. La figura 1 mostra la representació gràfica de la teoria clàssica del llindar sensorial.

La teoria del quàntum neural relativa al llindar sensorial pressuposa que el procés no és continu sinó discret. No es dona un suport fisiològic suficient a la posició de Stevens del «tot o res» dels mecanismes sensorials. Es percep un canvi si l'increment és suficient per a estimular una altra unitat neural. La probabilitat que un increment donat exciti una unitat neural addicional, i per tant sigui percebut, variarà linealment d'acord amb la grandària de l'increment. Stevens justifica que les dades empíriques s'ajustin a l'«ogiva» prevista per la teoria clàssica per factors incontrolats i per l'excessiva variabilitat dels registres; proposa, perquè la teoria del quàntum s'ajusti a les dades, que l'estímul estigui acuradament controlat i que el subjecte mantingui el criteri constant al llarg de la ma-

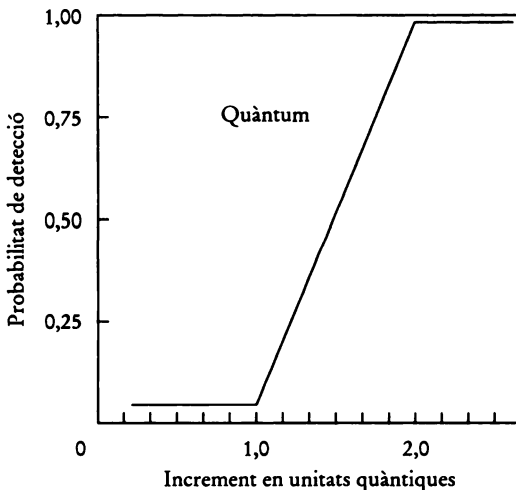


FIGURA 2. Representació gràfica de la teoria del quàntum neural.

teixa sessió de registre. Wright assenyala que la teoria del quàntum exigeix que el subjecte adopti una posició extremament conservadora davant la presentació de senyals febles. La figura 2 mostra la representació gràfica segons la teoria del quàntum neural.

b) Teories del llindar alt i del llindar baix: a més de les dues concepcions clàssiques (procés continu *versus* discret) comentades, existeixen una sèrie de teories sobre el llindar que, encara que acceptin la seva existència, recullen el problema de la seva variabilitat fisiològica i psicològica i intenten explicar les dades que sorgeixen en les situacions experimentals de detecció de senyals.

La teoria del llindar alt (Blackwell, 1963) recull la perspectiva clàssica sobre el llindar (Green i Swets, 1966; Gescheider, 1976). Planteja que el llindar ha de ser suficientment alt perquè no pugui ser superat pel soroll sol (sigui del propi sistema sensorial, sigui provocat experimentalment); per tant, se situaria molt per damunt de la distribució del soroll (per exemple, 3 vegades la mitjana de la distribució del soroll). Per a la determinació del llindar, les «falses alarmes» han de ser considerades com a «conjectura» i, per tant, cal aplicar una fórmula correctora de l'atzar.

Les teories del llindar baix (Swets, Tanner i Birdsall, 1955; Luce, 1963; Atkinson, 1963) plantegen la possibilitat de l'existència d'un llindar que pot ser superat en una fracció significativa dels casos quan és present solament el soroll sense el senyal. Els primers autors suara esmentats plantegen un llindar concret, superat de vegades a causa de la distribució aleatòria del soroll (que es pot col·locar en algun punt d'aquesta distribució entre la seva mitjana i una desviació estàndard per damunt de la mitjana) per sobre de la qual els successos sensorials tenen sentit, i per sota de la qual no són identificables.

Luce proposa una altra versió de la teoria del llindar baix, que podria denominar-se *teoria de dos estats multillindar*. Col·loca el llindar en algun punt entre la mitjana i l'extrem superior de la distribució del soroll i estableix dos estats: per sota (no detecció) i per sobre (detecció). Els estats no sempre són els mateixos, poden variar, i es determinen mitjançant unes probabilitats que es fixen per a cada subjecte, estímulo, soroll i experiment.

La proposta d'Atkinson (1963) es pot identificar com a *teoria de tres estats - dos llindars*, ja que postula un estat intermedi d'incertesa i, per tant, un llindar més baix entre l'estat d'incertesa i l'estat clar de no-detecció i, per altra banda, un llindar més alt entre l'estat d'incertesa i l'estat de detecció clara.

Aquestes posicions teòriques són intents de mantenir la utilitat del concepte de llindar en la mesura psicològica de les sensacions, però la mateixa teoria de la detecció de senyals (amb la qual els autors esmentats es relacionen) és altament crítica respecte a aquesta utilitat i es fa un plantejament que, esquemàticament, és el següent: «És important obtenir mesures pures de sensitivitat, exemptes de la influència de factors no sensorials, que indiquin la capacitat d'un organisme per a la detecció de senyals febles en un context de soroll provocat experimental; aquesta mesura de sensitivitat ( $d'$ ) seria només funció de la intensitat del senyal o de la raó senyal/soroll. Els altres factors determinarien el criteri ( $\beta$ ), que podria considerar-se com un llindar de resposta i que sempre estaria per sobre d'un possible llindar d'energia o llindar sensorial». La substitució del terme *llindar* pel terme *criteri* no ens pot fer oblidar que aquest segon és un punt arbitrari col·locat pel subjecte i afectat per factors no sensorials.

En la meua opinió, i en la línia dels autors crítics davant de la mesura del llindar sensorial i de la seva importància en el context de la recerca psicofísica de les sensacions (Corso, 1963; Swets, 1961; Krantz, 1969), cal diferenciar el llindar sensorial del llindar de resposta; no estan sempre ni necessàriament estrictament relacionats, i depenen tots dos de factors diferents. El llindar sensorial, cal relacionar-lo directament amb el valor de l'estímul i amb l'excitació fisiològica corresponent i, per tant, caldria considerar-lo sempre més baix del que els mètodes psicofísics clàssics elaborats per a l'establiment de llindars (absolut i diferencial) determinen.

### 3.2.2. Teories sobre la relació estímul-sensació-resposta

#### 3.2.2.1. Fracció constant i funció logarítmica

La troballa fonamental per a l'elaboració de la llei coneguda per *llei de Weber* (com la va anomenar Fechner) fou la constatació de la necessitat que es produeixi un canvi mínim de la magnitud física igual a una fracció constant d'aquesta magnitud perquè es doni la percepció. Es refereix, doncs, al llindar diferencial, i implica que una DAP (diferència tot just percebuda) és sempre una fracció constant de l'estímul de referència (o de l'estímul estàndard). Com més gran sigui l'estímul estàndard, més gran

Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

haurà de ser el canvi de l'estímul perquè es pugui percebre. La formulació general seria:

$$\Delta I = K \cdot I, \quad \text{és a dir, } \Delta I/I = K.$$

Evidentment, cada canal sensorial tindrà un nivell diferent de sensibilitat, de manera que l'increment necessari serà diferent per a la discriminació tàctil, auditiva o visual. A la figura 3 es mostra la representació gràfica de la llei de Weber; la figura 3.a representa els valors de l'increment d'intensitat de l'estímul en funció de la intensitat d'aquest; la figura 3.b representa la fracció de Weber en funció de la intensitat de l'estímul per a quatre modalitats sensorials diferents.

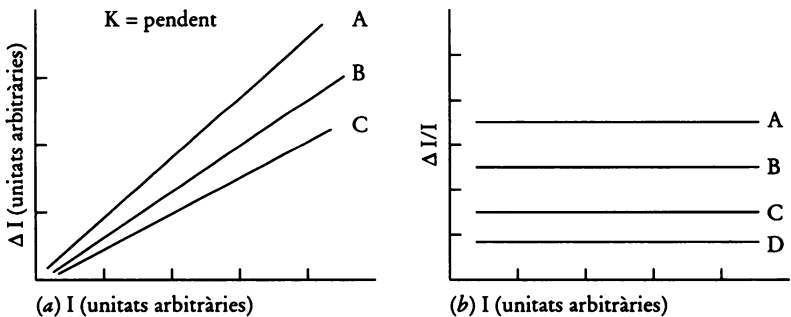


FIGURA 3. Representació gràfica de la llei de Weber.

Com han assenyalat diferents autors (per exemple, Barratt o Guilford), la fracció constant de Weber, estrictament parlant, no és una llei psicofísica, ja que el que fa és establir una relació entre dues mesures físiques. Només en el moment en què s'admet, segons fa Fechner, que la constància en els increments dels estímuls ha de reflectir una constància en els suposats increments sensorials o psicològics i que, per tant, proporciona una mesura externa dels increments interns, només aleshores es pot emprar la DAP com a unitat escalar i considerar aquella llei com una autèntica llei psicofísica.

Com s'ha demostrat empíricament, la llei és vàlida en primera aproximació per a descriure els valors mitjans de la majoria dels registres sensorials (Falmagne, 1985; Laming, 1986). Cal destacar, per l'interès que comporta, que, com assenyalen Baird i Noma

(1978), la llei de Weber ha estat molt útil per al desenvolupament de la mesura psicològica de les sensacions per diferents motius, entre els quals se'n poden destacar tres:

- 1) És fonamental per a la formulació de la llei de Fechner.
- 2) Va provocar la sistematització de procediments objectius per a determinar els valors de  $K$  de les diferents modalitats sensorials.
- 3) Proporciona un índex vàlid de la sensitivitat relativa dels diferents canals sensorials (Gescheider, 1976).

Sense entrar en detalls sobre el nivell d'ajust de la fracció de Weber a les dades empíriques, cal destacar-ne dues característiques. En primer lloc, la DAP depèn molt del mètode o procediment emprat i, per tant, cal tenir cura en establir comparacions entre canals sensorials. En segon lloc, quan es treballa amb valors febles i pròxims al llindar, cal modificar l'expressió de Weber afegint-hi alguna constant (com fa, per exemple, Ekman). La figura 4 mostra la relació general entre la fracció constant teòrica i la fracció empírica.

En relació amb la llei logarítmica plantejada per Fechner, hauríem de començar dient que és una de les lleis més universals de la psicologia. El postulat bàsic exigeix que l'increment tot just perceptible d'intensitat d'una sensació representi una grandària subjectiva constant, sigui quina sigui la seva grandària «real» en funció de la modalitat sensorial. Aquest increment es pot prendre aleshores com a unitat de mesura. La llei fonamental es derivaria de la de Bouguer-Weber i afirmaria la constància del valor relatiu de l'aug-

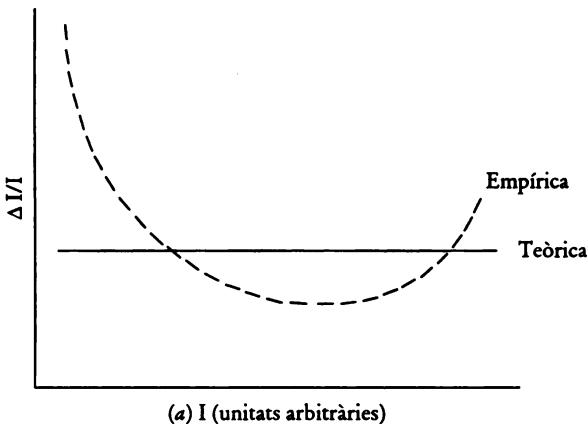


FIGURA 4. Relació entre la fracció constant teòrica i la fracció empírica.

## Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

ment tot just perceptible, mesurable en unitats objectives dels processos físics generadors de la sensació. Podria, aleshores, establir-se una correspondència numèrica entre grandàries subjectives no directament mesurables i grandàries físiques; una relació matemàtica ens permetria obtenir la mesura indirecta de les intensitats de la sensació. «Les DAP són els mínims increments en sensació, i totes les DAP són iguals en magnitud subjectiva» (Marks, 1974).

La formulació més coneguda de la llei logarítmica és la següent:

$$S = k \log E.$$

Quan els estímuls s'incrementen en una raó constant, les sensacions que depenen d'ells augmenten en increments o passes també iguals; o sigui, quan els estímuls augmenten en progressió geomètrica, segons Fechner les sensacions que representen la sèrie psíquica augmenten en progressió aritmètica. És a dir, existeix una relació logarítmica entre els estímuls i les sensacions produïdes. Se'n pot veure la representació gràfica a la figura 5.

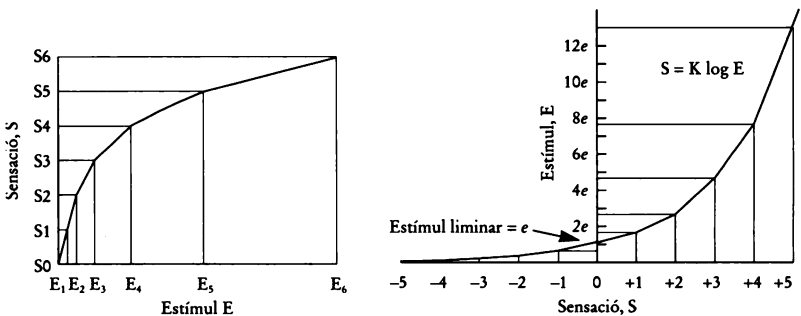


FIGURA 5. Representació gràfica de la llei logarítmica de Fechner.

Els supòsits dels quals parteix Fechner han estat àmpliament criticats, encara que l'ajust de la llei a les dades empíriques és prou bo. El que sembla més discutible és la deducció matemàtica de la llei de Fechner (Luce i Galanter, 1958; Krantz, 1971; Falmagne, 1974; Baird i Noma, 1978). Aquests autors assenyalen una sèrie de problemes que podrien qüestionar la validesa de la integració fechneriana.

### 3.2.2.2. Funció potencial

Stevens va criticar el procediment indirecte de sumar unitats d'equidiscriminabilitat per a produir una escala capaç de predir el valor d'un estímul que un observador qualificués de dues vegades més fort, més brillant, etc., i va proposar la utilització de procediments directes per obtenir del mateix subjecte aquest tipus d'informació, necessària per a la posterior fonamentació de la teoria; va treballar a partir de preguntes del tipus: «segons el teu judici, quin proporció representa l'estímul A respecte a l'estímul B o l'estímul C» o «si l'estímul  $x$  val numèricament 10, quin número assignaria als estímuls que li presentaré a continuació?».

Stevens va establir dos tipus de continus sensorials: continus *protètics*, que es refereixen al «quant», i continus *metatètics*, que es refereixen al «quin» o «on». Les diferències s'estableixen en termes de grandària subjectiva de les diferències tot just percebudes, el tipus d'escala categorials, els errors temps-ordre, etc.

La llei potencial estableix que a proporcions iguals de l'augment de l'estímul corresponen proporcions iguals de l'augment de la sensació; és a dir, la magnitud subjectiva o sensació creix segons una funció potencial de la magnitud de l'estímul:

$$R = k I^n,$$

on  $n$  és un exponent que varia en els diferents continus sensorials. Si representem la funció anterior en coordenades logarítmiques, s'obtidran línies rectes amb un pendent igual al valor de l'exponent; l'expressió logarítmica de la funció potencial és:

$$\log R = \log K + n \log I.$$

A la figura 6 es pot veure la representació gràfica de la llei potencial en coordenades lineals (*a*) o en coordenades logarítmiques (*b*).

La llei es fonamenta inicialment en treballs realitzats al voltant dels anys trenta per part d'investigadors en el camp de la psicoacústica i ha estat àmpliament validada sempre que s'utilitzin els mètodes proposats pels seus autors, la qual cosa vol dir que existeix una vinculació directa entre els plantejaments teòrics i els procediments de validació.

A un nivell general es pot dir, de tota manera, que la llei poten-

## Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

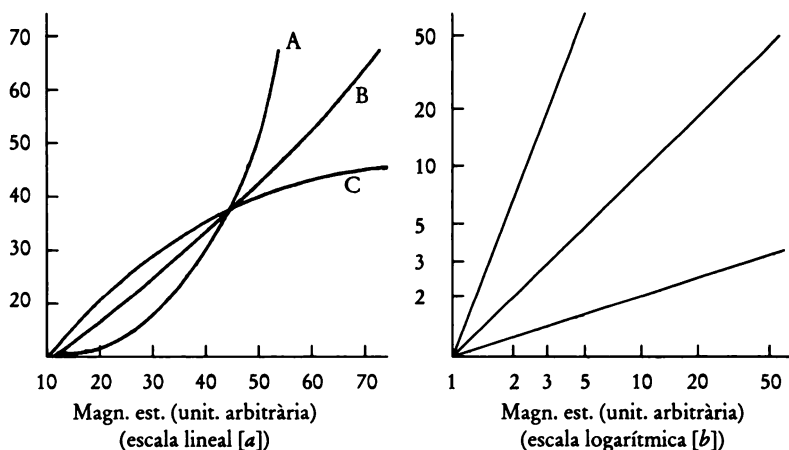


FIGURA 6. Representació gràfica de la llei potencial de Stevens.

cial de Stevens ha substituït la llei logarítmica de Fechner, per les noves possibilitats que els procediments que duu acoblats ofereixen a la recerca actual de la psicofísica, més centrada en l'anàlisi dels factors cognitius i de la variabilitat de conducta observada que en l'establiment dels dos tipus bàsics de llindars (absolut i diferencial).

Per a les diferents modalitats sensorials els exponents varien àmpliament, des del 3,5 per al xoc elèctric fins al 0,33 per a la lluminositat. Tenint en compte només la modalitat sensorial, el valor de l'exponent expressa la capacitat de discriminació d'un sistema sensorial; en línies generals, com més petit sigui l'exponent, més gran és la capacitat de discriminació d'un sistema sensorial. Existeix una relació entre el valor de l'exponent i el poder resolutiu dins d'una mateixa modalitat sensorial; per exemple, la funció de sonoritat per a un to de 1.000 Hz té un exponent de 0,6; si s'emascara el to amb soroll, l'exponent de la funció augmenta, i com més alt sigui el nivell de soroll, més gran serà el valor de l'exponent.

Existeix també una relació entre el valor de l'exponent i el valor del llindar per a un correlat psíquic determinat: com més alt és el llindar, més gran és l'exponent; per exemple, els sistemes visuals i auditiu tenen llindars d'intensitat molt baixos, la qual cosa es correlaciona amb exponents molt baixos, mentre que en altres modalitats sensorials passa el contrari.



Un dels problemes més importants que hom troba quan tracta de validar la llei potencial de Stevens és l'alta variabilitat interindividual i intraindividual, que fa que diversos autors hagin dubtat que, en el fons, l'exponent no sigui més que un artefacte estadístic que s'estableix quan es cerca el valor mitjà. En tot cas, cal tenir en compte la sensibilitat d'aquest tipus de paràmetres a qualsevol factor intern o extern al subjecte, com comentarem breument més endavant (tan sols assenyalarem ara la importància dels treballs de Poulton, Sandusky, Parducci o Teghtsoonian).

Igual que en el cas de la fracció de Weber, també en relació amb la llei potencial s'han presentat diferents tipus d'ajustos incloent-hi algunes modificacions (per exemple, Ekman, 1961; Fagot, 1963; Zwislocki, 1965).

### 3.2.3. *Valoració dels supòsits teòrics en relació amb la mesura psicològica de les sensacions*

El concepte de lllindar, sobretot en relació amb el lllindar diferencial, és central per a la psicofísica clàssica, i els seus principals mètodes van ser sistematitzats precisament per a l'establiment dels lllindars. En relació amb el lllindar absolut inferior, és també important per a l'establiment d'una escala sensorial dins de la psicofísica clàssica, i el lllindar absolut superior és una pressuposició lògica donats els mecanismes de funcionament dels sistemes sensorials, però difícil de determinar experimentalment, per raons òbvies.

El tema deixa de ser cabdal quan entrem en les reformulacions posteriors de la psicofísica, sobretot en l'àmbit d'influència de la teoria de la detecció de senyals, al voltant dels anys seixanta.

En aquesta perspectiva més actual, el lllindar sensorial és més un tema fisiològic que un tema psicològic, si no és que diferenciem, com fèiem al final del punt on tractàvem la qüestió (punt 3.2.1), que ens sigui útil per a analitzar la diferència existent entre lllindar sensorial i lllindar de resposta, i per a analitzar aleshores la influència dels factors procedimentals o de subjecte que determinen la variabilitat observada o els biaixos de les respostes. Com indica Watson (1979), l'anàlisi dels «biaixos» de resposta s'ha convertit en tema central, més que la determinació de la intensitat de l'estímul (valor físic) detectable el 50% de les vegades.

En relació amb les dues lleis psicofísiques bàsiques esmentades

(no s'ha fet referència a la llei del judici comparatiu de Thurstone), caldria assenyalar els punts següents, la importància dels quals és destacable:

1) Existeixen menys diferències entre les lleis de les que pensaven els mateixos autors, per la qual cosa es poden plantejar com a complementàries més que com a excloents.

2) Les dues lleis fonamentals adquireixen el seu ple sentit a partir de la utilització d'uns mètodes i no d'altres, ja que això determina quines són les «demandes» reals de la tasca per al subjecte.

3) En funció de les característiques contextuals i procedimentals d'obtenció de les dades específiques, hi ha i hi haurà sempre resultats que podran ajustar-se millor a una llei o a una altra, encara que en alguns casos sigui necessària la utilització d'alguna constant complementària.

Centrats aquests punts bàsics, cal assenyalar que la llei logarítmica de Fechner ha rebut crítiques relacionades amb el fet d'utilitzar la fracció constant de Weber. També s'ha dit que es podrien donar altres tipus de deduccions que conduirien a lleis una mica diferents.

Com assenyala Snodgrass (1975), i comparteixo aquesta opinió, si es demana a un subjecte que estableixi diferències entre estímuls, les dades obtingudes s'ajusten a una funció logarítmica, però si se li demana que estableixi raons entre estímuls, les dades obtingudes s'ajusten més a una funció potencial.

La llei potencial és molt sensible a un determinat tipus d'efectes, cosa que de vegades ha conduït alguns autors a posar en dubte la seva validesa. Es pot sintetitzar un important nombre de treballs experimentals de durant els anys setanta i vuitanta en tres afirmacions de caire general:

1) Els mètodes directes que abonen la llei potencial estan molt afectats per factors contextuals, procedimentals i seqüencials, i això produeix àmplies variacions en els exponents, àdhuc dins d'una mateixa modalitat sensorial i amb un mateix conjunt d'estímuls prefixats, cosa que, al meu entendre, és lògica a causa del fet que el subjecte adopta un paper actiu en l'estimació directa. Malgrat tot, basant-me en treballs com el de Ward (1972) sobre judicis categorials de sonoritat i efectes seqüencials, crec que aquest tipus de variabilitat afecta l'estabilitat i la significació real dels exponents, però no la mateixa formulació de la llei potencial.

2) És discutible si amb les dades de subjectes individuals poden obtenir-se funcions psicofísiques que s'ajustin a la llei potencial; el fet d'obtenir-les (vegeu, per exemple, Stevens i Guirao, 1964) indicaria que la llei descriu realment els processos sensorials; si no s'obtenen (vegeu, per exemple, Luce i Mo, 1965), la llei seria simplement el resultat de fer la mitjana geomètrica d'una sèrie de dades d'un grup de subjectes, però no tindria significació com a tal llei psicofísica (vegeu, per exemple, Teghtsoonian i Teghtsoonian, 1983).

3) La necessitat de corroborar la llei amb altres mètodes que no siguin els d'estimació de magnituds, a causa de l'existència d'una sèrie de biaixos sistemàtics. Al marge d'això, considerem d'una manera relativament crítica l'opinió de Stevens (1974, 1975), segons la qual el mètode de «comparació intermodalitat» permetria una validació clara de la llei potencial.

Treballs com els de Zwislocki (1983), Daning (1983), Allan (1983) i Myers (1983), per citar-ne alguns de representatius i d'un mateix any, responen, però, en la meua opinió, de manera definitiva els interrogants que hi ha darrere dels tres punts generals esmentats.

### 3.3. MÈTODES I PROCEDIMENTS UTILITZATS: DIRECTES I INDIRECTES

---

#### 3.3.1. *Anàlisi comparativa general dels procediments de mesura i d'establiment d'escala: supòsits, demandes, possibilitats*

Els mètodes psicofísics clàssics es consideren indirectes perquè requereixen una manipulació estadística de les dades i es basen, per a l'establiment d'escala, en fer el sumatori de «diferències tot just percebudes». Els mètodes clàssics es basen en la idea de Fechner, compartida per Thurstone, que el subjecte no pot valorar la quantitat d'una sensació, però sí que pot dir si hi ha present o no un estímul en un interval donat d'observació. La tasca del subjecte o les característiques de la demanda al subjecte són de tipus senzill i es limiten, amb diferències, segons els diferents mètodes, a constatar l'existència, o no, d'una sensació, o l'existència, o no, d'una diferència percebuda.

## Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

En canvi, els mètodes anomenats «directes», de psicofísica subjectiva o de Stevens es fonamenten en una sèrie de supòsits que esquemàticament es poden presentar de la manera següent:

1) Els estímuls difereixen subjectivament respecte a l'atribut que es considera.

2) El subjecte està capacitat per donar un judici directe de la quantitat d'atribut que té cada estímul.

3) Aquest judici directe, el pot realitzar gràcies a la seva familiaritat amb la utilització del sistema numèric, la qual li permet obtenir estimacions directes de magnituds subjectives.

4) Les variacions o fluctuacions queden compensades mitjançant les seves mitjanes (generalment, mitjanes geomètriques).

### 3.3.2. Fitxa tècnica dels procediments clàssics i variacions

#### 3.3.2.1. Mètode dels estímuls constants

També conegut pels noms de *mètode de la freqüència*, *mètode de comparació* i *mètode de casos falsos i vertaders*. Es tracta d'una manera indirecta de mesurar llindars i parteix de l'anàlisi de les dades. S'adopta un *marge de valors* d'estímuls predeterminat, es presenten de manera aleatòria, diverses vegades, una sèrie d'estímuls (entre 4 i 10) separats per *interval*s iguals. Es calcula el llindar absolut a partir de la representació gràfica dels resultats. Per al llindar diferencial, es presenten un estímul estàndard i una sèrie d'estímuls variables o de comparació; es poden donar dues possibilitats: només dues categories de judici per part del subjecte: més gran o més petit; o tres categories de judici per part del subjecte: més gran, igual o més petit; la manera de presentar els estímuls és igual que per al llindar absolut (aleatòria, repetida, sèrie reduïda). Es pren com a llindar diferencial el valor semiinterquartil, com indica la figura 7. Cal tenir cura d'equilibrar, tant espacialment com temporament, la presentació de l'estímul estàndard i dels estímuls variables. La presentació pot ser simultània o successiva. Quan s'utilitza la modalitat de tres categories de judici, existeix el perill que els judicis «igual» es confonguin amb els judicis «dubtós». A grans trets, cal fer, com a mínim, vint comparacions per a cada estímul; s'eviten així els problemes d'habitució o d'anticipació

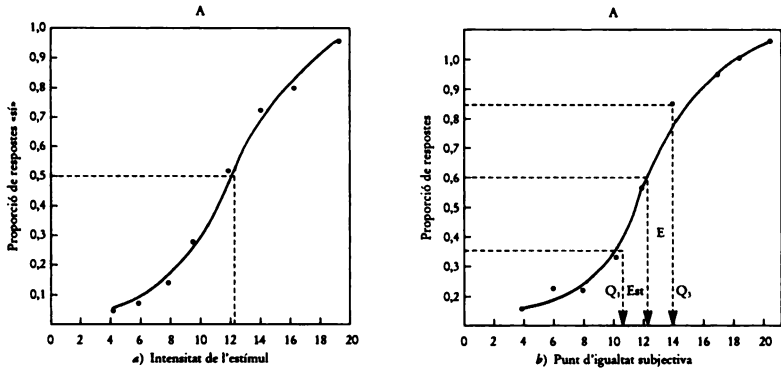


FIGURA 7. Representació gràfica del càlcul dels llindars sensorials en el mètode dels estímuls constants.

d'altres procediments. És útil quan l'estímul no es pot variar de manera contínua.

Per al càlcul de llindars és més precís que els altres mètodes, però requereix un nombre elevat d'assaigs a fi d'obtenir dades fiables. És més resistent a un determinat tipus d'errors.

### 3.3.2.2. Mètode dels límits

També conegut per *mètode de les diferències tot just notades*, *mètode de l'exploració seriada* i *mètode de canvis mínims*. L'experimentador ajusta la intensitat de l'estímul i el subjecte respon «sí» o «no». Per al llindar absolut, s'estableix la zona de treball, i es puja o es baixa la intensitat en «estadis» iguals: el llindar absolut seria la mitjana dels valors on el subjecte canvia el judici. Aquesta mesura pot establir-se com a la mitjana total de tots els valors, com a la mitjana total de les mitjanes de les parelles ascendents i de les descendents, o com a la mitjana obtinguda a partir de la mitjana de les sèries ascendents i la mitjana de les sèries descendents. Aquesta darrera fórmula té l'avantatge de fer palesa una diferència que reflecteix els errors constants que es poden donar en utilitzar aquest procediment: l'error d'habitució (o d'adaptació) en sèries descendents (continuar responent que sí) i l'error d'anticipació (o d'expectació) en sèries ascendents (avançar el canvi de judici).

## Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

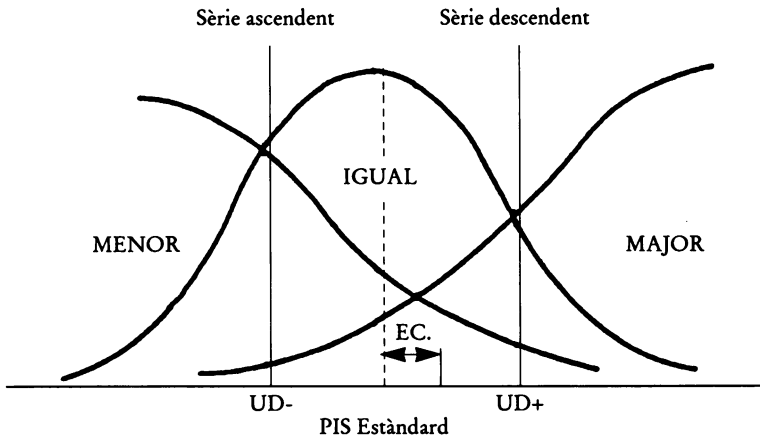


FIGURA 8. Representació gràfica del càlcul dels límits sensorials en el mètode dels límits.

Per al llindar diferencial, s'utilitza el mateix procediment, però s'hi introdueix un estímul estàndard; el subjecte ha de jutjar si l'estímul variable és «més gran que», «igual a» o «més petit que», en relació amb l'estímul estàndard. Cal contrabalançar la presentació de l'estàndard i del variable. El llindar diferencial s'estableix en el punt mig de l'interval d'incertesa. Cal tenir en compte alguns aspectes pràctics: cal variar constantment la sèrie (entre 4 i 7 estímuls); cal introduir *artificis* (per exemple, un estímul clarament diferent) per a mantenir l'atenció del subjecte i com a control de les seves respostes; cal conèixer la possibilitat d'errors constants; cal alternar les sèries ascendents i les sèries descendents. Una variació del mètode dels límits molt utilitzada en el camp de l'acústica i en l'establiment d'audiometries clíniques és el mètode de l'escala (*staircase method*).

El mètode proporciona una mesura ràpida i bastant precisa dels límits; per això és d'àmplia difusió i s'utilitza per a estudis pilot. Cal controlar els errors constants propis del mètode; és, per tant, recomanable treballar amb subjectes entrenats. Cal tenir una cura especial amb la grandària del «estadis», a fi d'adequar-los a la capacitat de detecció o de discriminació del sistema sensorial que s'està estudiant per tal d'evitar sèries massa llargues o grandàries inadequades. Cal adoptar una sèrie de precaucions pràctiques: variació de l'extensió de la sèrie, variació del punt d'inici i de finalit-

zació, contrabanç dels estímuls estàndard i variable, inclusió de trampes per al subjecte, etc.

### 3.3.2.3. Mètode de l'ajust

També conegut per *mètode de l'error mitjà* i *mètode d'igualació*. El subjecte controla la intensitat de l'estímul i «ajusta» el llindar. Començant per «dalt» o per «baix», el subjecte percep o deixa de percebre l'estímul. El llindar absolut és el valor mitjà al llarg de tots els assaigs. El llindar diferencial és l'ajust de l'estímul de comparació amb l'estímul estàndard: la mitjana dels valors de l'ajust determina el *punt d'igualtat subjectiva* (PIS); l'error constant és la diferència existent entre l'estímul estàndard i el PIS; el llindar diferencial és la meitat de l'*interval d'incertesa* dels judicis d'igualtat al voltant de l'estímul estàndard. L'estímul ha de poder ser variat de manera contínua. Osgood proposa un ajust del tipus II, que es basa en diferenciar en lloc d'igualar. Baird i Noma assenyalen que el procediment és útil si la «zona» dels llindars és, en part, coneguda, ja que, en cas contrari, el procés pot resultar massa llarg. Es pren com a llindar diferencial la desviació estàndard dels judicis emesos. Cal tenir en compte el perill que el subjecte estigui sotmès a una dependència successiva, entre ells, dels judicis emesos per ell

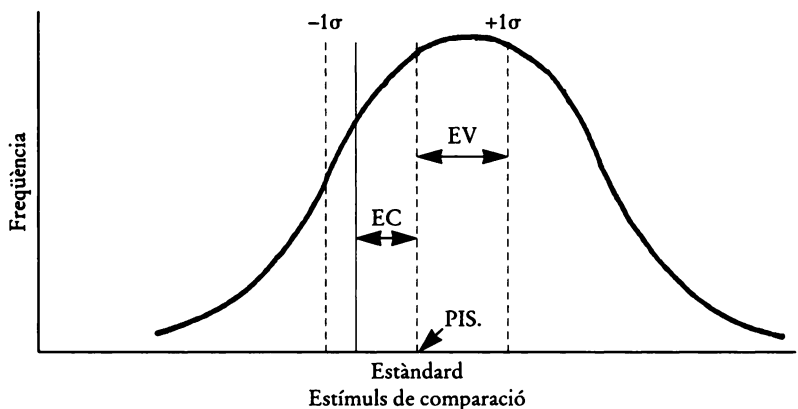


FIGURA 9. Representació gràfica del càlcul dels llindars sensorials en el mètode de l'ajust.

Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

mateix, superior a la dependència de la comparació estricta, que és la que hom espera que tingui.

El mètode presenta importants avantatges, ja que és més actiu i permet mantenir millor el nivell d'atenció i de rendiment dels subjectes, però és menys precís. Presenta importants utilitats en l'estudi de les il·lusions perceptuals i en l'estudi de les funcions acústiques.

### 3.3.3. *Fitxa tècnica dels procediments directes*

Abans d'entrar en l'estudi dels mètodes directes, voldria fer esment dels procediments elaborats per Thurstone, connectats amb la tradició fechneriana, i que han estat el fonament de l'ulterior desenvolupament de tot l'establiment d'escala en psicologia (no tant en psicologia sensorial com en l'estudi de les actituds i preferències) i, en general, de l'establiment d'escala del tipus social, ja que el plantejament que es fa permet l'escalament encara que l'estímul no tingui un referent físic o mesurable clar. Entre aquests procediments cal esmentar: el mètode de les comparacions aparellades, el mètode de l'ordenament per marges de valors, el mètode dels intervals successius i el mètode dels intervals aparentment iguals.

En relació amb els mètodes directes sistematitzats per Stevens cal precisar dues qüestions bàsiques: primera, la classificació que fa dels mètodes és simplement una manera pràctica de presentar-los; segona, a fi d'entendre els procediments directes, cal recordar els supòsits dels quals parteixen (capacitat del subjecte, familiaritat amb l'ús del sistema numèric, etc.).

#### 3.3.3.1. Mètode d'estimació i de producció de raó

Implica un judici directe del subjecte sobre la raó existent entre dos estímuls. Es poden utilitzar bàsicament dos procediments: demanar al subjecte, davant la presentació d'un estímul estàndard, que identifiqui un altre estímul que tingui una intensitat de la meitat, del doble etc., segons una raó determinada per l'experimentador (aquest s'anomena *mètode de raó fixa*), o bé demanar al subjecte que, davant de la presentació d'estímuls per parelles, assenyali quina raó hi ha entre ells (això és conegut per *mètode de les estimacions directes*).



Podríem demanar al subjecte que fos ell qui ens proporcionés l'estímul davant d'una raó proposada per l'experimentador. Quan es dona aquesta situació és quan parlem de producció de raó; és a dir, és el subjecte qui proporciona l'estímul, no el que jutja davant d'estímuls proposats per l'experimentador.

Dins de les diverses possibilitats que hi ha en els mètodes d'estimació o de producció de raó, el més usat és el mètode de fraccionament, en la versió més utilitzada del qual es demana al subjecte que produeixi un estímul que sigui la meitat d'un estímul estàndard o de referència.

La representació gràfica en coordenades log-log ens permet relacionar els valors físics reals dels estímuls amb els valors estimats o produïts. A partir del pendent de la recta obtinguda es determina l'exponent de la potència.

### 3.3.3.2. Mètode d'estimació i de producció de magnitud

El mètode d'estimació de magnitud es pot considerar com el fonamental, en valorar les aportacions de Stevens a l'estudi de la mesura psicològica de les sensacions. L'experimentador presenta d'un en un una sèrie d'estímuls, i el subjecte ha de respondre assignant nombres proporcionals al nivell de la sensació que es produeix. El subjecte utilitza l'escala numèrica, amb restriccions més o menys grans, per fer una estimació directa de la intensitat de cadascun dels estímuls de la sèrie. Exemple: el subjecte ha d'assignar nombres de l'1 al 100 que siguin proporcionals a les intensitats escoltades; l'experimentador li presenta dues vegades 8 estímuls que varien de 10 en 10 decibels entre 40 i 110 decibels; li presenta, per sessió, entre 10 i 20 estímuls en un ordre irregular, començant normalment amb un estímul de rang mitjà; finalment, s'estableixen les mitjanes (normalment geomètriques) d'un grup de subjectes.

Aquest mètode implica la relació fiable entre dues escales (precisa i estable), que manté suposadament l'isomorfisme entre els dos continus. Es considera el mètode fonamental per a la validació de la llei potencial.

El mateix Stevens proposà una sèrie de normes per a una aplicació correcta del mètode d'estimació de magnitud:

1) Donar al subjecte, quan s'utilitza un estímul estàndard, la impressió que té un llindar sensorial baix.

2) Assignar a l'estímul estàndard un nombre fàcil de multiplicar o dividir.

3) Presentar estímuls addicionals d'estimació que es trobin per sobre i per sota de l'estàndard.

4) Utilitzar més d'un estímulo estàndard però tan sols en sessions diferents.

5) Modificar l'ordre aleatori de presentació per tal d'evitar valors molt extrems en els primers assaigs, és a dir, abans que els subjectes tinguin experiència.

6) Procurar que les sessions experimentals siguin suficientment breus a fi d'evitar el cansament dels subjectes.

7) Deixar que sigui el subjecte el que es presenti els estímuls al ritme que més li convingui.

8) Utilitzar un nombre de subjectes suficient per obtenir mitjanes estables de les seves estimacions.

9) Assegurar-se que el subjecte ha entès bé la seva tasca, mitjançant unes bones instruccions i uns primers assaigs de prova.

La normativa és, en aquest cas, necessària, donada la importància del mètode i la seva feblesa davant de factors contextuals i procedimentals. A més, cal assenyalar que ha rebut importants crítiques per la desigualtat que es pot produir en la utilització que els subjectes fan de l'escala numèrica (per exemple, Zwislocki, 1983). Malgrat tot, considero, seguint Marcks (1974), que el mètode és molt útil, ja que proporciona dos tipus d'informació: informació psicofísica sobre la manera de covariar la nostra experiència sensorial amb els paràmetres de l'estimulació, i informació sensorial sobre la manera com han de covariar els paràmetres de l'estímul (quan els estímuls són multivariants) per tal de provocar una experiència sensorial constant.

La funció psicofísica s'estableix a partir de la representació gràfica dels resultats mitjans de diverses estimacions d'un subjecte o de les estimacions individuals de diversos subjectes (mitjanes geomètriques) en coordenades log-log; s'estima el seu grau d'ajust a una recta per màxima versemblança o millor per un procés iteratiu de mínims quadrats, i del pendent d'aquesta recta s'obté el valor de l'exponent.

El mètode de producció de magnitud consisteix a presentar al subjecte una sèrie de nombres, un cada vegada i en un ordre aleatori, i tractar que aquest subjecte ajusti l'estímul per a produir-ne un que es compari amb el que correspondria al nombre proposat.

Cal que els estímuls variïn de manera contínua. Per al subjecte és més difícil la producció que l'estimació d'una magnitud.

### 3.3.3.3. Mètode d'estimació o judici categorial

El mètode consisteix, en general, en la classificació d'un conjunt d'estímuls en diversos grups o categories que s'ordenen respecte a un atribut especificat. En general, no cal pressuposar cap valor quantitatiu de les categories; és suficient un ordre clar i fix. El mètode té algunes variants: pot deixar més o menys llibertat al subjecte, pot demanar una distribució igual o desigual dels estímuls, etc.

Aquests procediments de judici categorial, utilitzats per Thurstone, van ser també utilitzats per Stevens, encara que criticant el seu fonament com a escales de mesura. Es poden considerar un pas intermedi entre els mètodes indirectes i directes d'establiment d'escales. El tractament estadístic de les dades ha de partir de la idea que es tracta d'escales ordinals i, en el millor dels casos, d'escales d'interval (sempre que es compleixin una sèrie de requisits).

### 3.3.3.4. Mètode de comparació intermodalitat

Com indica el seu nom, en aquest mètode es tracta d'igualar o ajustar les sensacions d'una modalitat sensorial amb les sensacions provocades per una altra modalitat sensorial; és a dir, d'ajustar un continu sensorial amb un altre; es coneix pel nom de *mètode de creuament de modalitats* (Guirao, 1980). La comparació intermodalitats pot plantejar-se a partir de l'ajust de proporcions o de l'ajust d'interval, encara que sembla més fàcil per al subjecte aquell primer ajust que no aquest segon.

La utilització sistemàtica del mètode de comparació intermodalitats es fonamenta en dos supòsits bàsics: *a)* qualsevol continu pot ser ajustat a qualsevol altre continu, i *b)* els procediments que impliquen ajusts a nombres són simplement casos especials de l'ajust intermodalitats (ja que, en el fons, també s'ajusten dues escales diferents, la sensorial específica i la numèrica). Les dimensions més utilitzades de la recerca sensorial han estat sonoritat, vibració i xoc elèctric, per diferents raons, entre les quals cal destacar el fàcil control de l'estímul, la possessió d'exponents clarament diferents, una certa familiaritat.

### 3.3.4. *Referència a l'establiment d'escales sensorials i psicològiques*

Voldria, per a finalitzar l'apartat sobre els mètodes psicofísics més àmpliament utilitzats en la recerca de la mesura psicològica de les sensacions, recordar que el tema és bastant més complex del que pot donar a entendre el que s'ha dit fins ara. Em refereixo al fet que sota algunes de les afirmacions fetes, derivades, òbviament, dels supòsits necessaris per a la utilització d'algun dels procediments esmentats, rau el problema general de la mesura i de les escales de mesura aplicades a les ciències humanes, i el de les seves derivacions en relació amb el tractament estadístic adient de les dades. Aquesta és una qüestió que ens portaria a analitzar el problema de l'isoformisme entre l'escala de mesura i la propietat mesurada, amb totes les implicacions que això té per al tema que ens ocupa.

Donat el context d'utilitat en el qual ens movem en aquest article, serà suficient fer referència a una sèrie d'autors que s'han plantejat el tema amb rigor i amb prou extensió, com, per exemple, Luce i Galanter (1963), Torgerson (1958), Coomb (1964), Ekman i Sjöberg (1968), Zinnes (1969), Maranell (1974), Baird i Noma (1978), etc.

## 3.4. IMPORTÀNCIA DELS FACTORS CONTEXTUALS, PROCEDIMENTALS I SEQÜENCIALS EN LA DETECCIÓ, DISCRIMINACIÓ I MESURA SENSORIAL

---

### 3.4.1. *La interacció de factors contextuals i procedimentals*

S'ha intensificat en els darrers anys la recerca psicofísica per a determinar els factors que influeixen, i àdhuc determinen, les dades psicofísiques obtingudes. Aquesta recerca ha fet palès que fins i tot en tasques senzilles de detecció i de discriminació intervenen una sèrie de factors contextuals i procedimentals que es relacionen amb factors cognitius i amb estratègies del subjecte d'observació.

Entenem per *factores contextuals* l'entorn i les característiques dels estímuls que defineixen la situació experimental en la qual obtenim la mesura de detecció o de discriminació. Entenem per *factores procedimentals* les constants definitòries del paradigma experimental

específic utilitzat i que comprendrien des del mètode elegit fins a les instruccions, els temps de presentació, els intervals entre estímuls o l'entrenament o manca d'entrenament dels subjectes. La interdependència entre ambdós grups de factors és clara, i per això hauria de parlar-se sempre d'efectes contextuais i procedimentals. A més, hi ha ja suficient evidència empírica per considerar moltes vegades més rellevants les interaccions entre factors que els efectes principals aïllats.

S'ha fet poca recerca per a analitzar la influència d'aquests factors en els mètodes psicofísics clàssics. Bàsicament s'ha estudiat la influència del mètode en la grandària i la consistència del llindar (sobretot, del llindar diferencial); per exemple, resulta que una DAP obtinguda pel mètode de l'ajust és la meitat de la DAP obtinguda pel mètode dels estímuls constants, però aquesta darrera és molt més fiable que la primera.

Cal destacar, en relació amb els mètodes clàssics, que si es tenen una sèrie de precaucions, algunes ja apuntades abans (contrabalanceig, variació del punt de partida, etc.), n'hi ha prou, en general, per a controlar la majoria dels factors. A més, com que la tasca del subjecte és molt més passiva, existeix menys risc d'una possible interacció entre els factors contextuais i procedimentals i les característiques més o menys permanents del subjecte.

Alguns dels factors més àmpliament estudiats fan referència als mètodes directes, i han estat:

— El marge de valors dels estímuls de comparació: si el marge és estret, l'exponent és més alt; si el marge és ample, l'exponent és més baix. La utilització de marges molt diferents en les diferents modalitats sensorials (per exemple, sonoritat i estimulació elèctrica) pot posar en dubte algunes de les afirmacions que es fan sobre la capacitat de resoldre els diferents sistemes sensorials.

— El mòdul i la posició de l'estímul estàndard: si tenim en compte que els estímuls situats per sota de l'estàndard són jutjats com a fraccions i els situats per sobre com a múltiples, és lògic pensar que la localització de l'estàndard afectarà la determinació de l'exponent. Generalment, l'exponent resulta més alt per a múltiples que per a fraccions (Poulton, 1968), encara que la relació és més complexa del que han assenyalat alguns autors si tenim en compte el valor del mòdul. És fonamental l'efecte combinat entre valor del mòdul, la posició de l'estàndard i el marge de valors dels estímuls, per la incidència que pot tenir sobre la *disponibilitat numèrica* pròpia del subjecte (Robinson, 1976).

— L'espaiament dels estímuls i la seva distància del llindar: cal destacar l'efecte que pot tenir la distància entre el primer estímul variable i l'estàndard i també els efectes de transferència que poden produir-se a partir dels primers judicis que fa el subjecte.

— Les instruccions i les estratègies dels subjectes: existeixen òbviament dificultats per a establir amb claredat el nivell de comprensió de les instruccions per part del subjectes (sobretot en tasques de tipus complex) i, per tant, per a preveure l'estratègia que pot adoptar per adaptar la seva conducta a les característiques de demanda de la tasca. Hi ha excel·lents treballs que analitzen la capacitat del subjecte per fer, per exemple, judicis de raons o de diferències si la tasca ho implica (Marks, 1979; Birnbaum i Elmasian, 1977; Baird i Noma, 1978). Un camp de recerca bàsic i no massa treballat per a determinar aquests factors seria el del judici categorial, que a causa de la seva flexibilitat permet manipular les instruccions.

— La utilització de l'escala numèrica: s'han assenyalat moltes vegades les diferències individuals que poden donar-se en la utilització d'una escala numèrica per a l'estimació directa de les magnituds sensorials, però, juntament, cal també assenyalar que determinats tipus de tasca o d'estímuls poden limitar la utilització de l'escala, amb independència de les possibles preferències subjectives.

S'han fet anàlisis de la freqüència d'utilització de diferents nombres (vegeu, per exemple, Teghtsoonian i Teghtsoonian, 1971, o Noma i Baird, 1975). No cal dir que nombres com 10, 50 o 100 són molt més utilitzats que nombres com 17, 37,5 o 178.

L'enfocament de la teoria d'integració de la informació i el concepte de mesurament funcional proposat per Anderson (1974, 1981, 1982) permet que els efectes de context siguin tractats com a fenòmens substantius, interessants per ells mateixos.

La combinació de mètodes (per exemple, estimació i producció), la repetició de la sessió de registre, l'entrenament dels subjectes, etc., poden ser solucions a alguns dels problemes plantejats.

### 3.4.2. *La complexitat d'anàlisi dels factors serials o seqüencials*

En parlar dels efectes serials i seqüencials fem referència a com pot ésser determinada la resposta en l'assaig  $n$  per l'estimulació  $i$ /o la resposta en l'assaig  $n-1$   $n-2$ ,  $n-3$ , etc. Això deriva del fet que els judicis sensorials són relatius i no absoluts, fet que es constata en la

majoria d'experiments. El problema, i per això hem parlat de «complexitat», és establir el pes en què tant els estímuls anteriors com les respostes anteriors influeixen en la sensació present i en la resposta verbal manifestada davant d'aquesta sensació. Òbviament, no és igual jutjar un estímulo feble després d'un estímulo també feble, que després d'un estímulo fort.

En la complexa anàlisi de la seqüència experimental fem referència constantment a processos sensorials complexos com adaptació, habituació, fatiga, aprenentatge, etc. En l'experimentació psicològica, la utilització sistemàtica d'una sèrie de tècniques de control sol ser suficient garantia per a l'eliminació d'aquest tipus d'efectes (balanceig, contrabalanceig, presentació aleatòria, intervals entre blocs d'assaigs, etc.); el fet de disposar fins i tot d'estratègies o de dissenys específics per a estudiar els efectes (vegeu, per exemple, el quadrat llatí de mesures repetides) permet obtenir una informació estadística fiable dels efectes d'ordre o seqüencials.

S'han elaborat models teòrics d'aprenentatge i de memòria per a explicar els efectes seqüencials (Atkinson, Carterette i Kinchla, 1962; Rose, 1962; Lockhead i King, 1983; etc.). En general, tots ells parteixen d'una anàlisi detallada de cada assaig i plantegen tàctiques adequades per a neutralitzar aquests efectes dels assaigs de tipus «especial», proporcionar *feedback* després de cada assaig, repetir constantment l'estàndard, augmentar l'interval entre assaigs, etc.

### 3.4.3. *Consistència i variabilitat interindividual i intraindividual*

Teghtsoonian i Teghtsoonian (1983), analitzant treballs anteriors, constataren l'existència de correlacions significatives entre els exponents individuals trobats en experiments relatius a diferents modalitats sensorials, i plantejaren en conseqüència una anàlisi del paper que té el subjecte o l'observador en les variacions trobades a la llei potencial. L'existència de clares diferències interindividuals i l'existència d'una certa consistència intraindividual (correlacions entre les estimacions d'un mateix subjecte a diferents modalitats sensorials o correlacions entre les estimacions d'un mateix subjecte en diferents sessions) ha fet pensar a diferents autors que existeixen característiques individuals permanents que explicarien comportaments diferencials dels sistemes sensorials. Amb independència de l'opinió favorable que hom estigui disposat a adoptar, no es poden

oblidar les dades empíriques, força complexes, que ha trobat sobre aquests punts la recerca psicofísica. Per exemple, no seria fàcil interpretar en termes de característiques permanents el fet que, en augmentar l'interval entre sessions de registre, disminueixi notablement la correlació trobada o el fet que la correlació sigui més alta per a alguns sistemes sensorials (per exemple, en escales de sonoritat) que en altres, on són pràcticament inexistents. Una interpretació més parsimoniosa indicaria que la consistència intraindividual i la gran variabilitat interindividual no serien degudes a característiques permanents del subjecte ni a diferències personals en l'estructura dels sistemes sensorials, sinó més aviat a la tendència del subjecte a repetir les respostes que ha emès en sessions anteriors, cosa que significaria que la consistència i la variabilitat haurien de situar-se entre els factors mnemònics.

La meua opinió, després d'una revisió considerable de diferents treballs, és que l'explicació de la consistència i de la variabilitat és més complexa i que, a més dels factors mnemònics, ha de tenir un paper l'efecte diferencial quant als biaixos de resposta provocats pels diferents factors contextuals i procedimentals, per la diferent utilització de l'escala numèrica, per la diferent experiència del subjecte, pel diferent nivell d'adaptació sensorial, etc., i que, per tant, sí que es pot parlar de certes diferències individuals, més o menys permanents i més o menys susceptibles de modificació per efectes de context, en les tasques de detecció, de discriminació i d'establiment d'escales i, per tant, en els processos subjacents a aquestes. En aquest sentit, hem utilitzat situacions sensorials per a analitzar i establir diferències per sexe, edat, trets de personalitat, quocient intel·lectual, etc.

### 3.5. PROCESSOS SENSORIALS I PROCESSOS DE DECISIÓ EN UNA TASCA DE DETECCIÓ DE SENYALS

---

#### 3.5.1. *Model general de la teoria de detecció de senyals*

La idea bàsica és que la resposta verbal manifesta o resposta de judici ( $R_j$ ) no és igual a la resposta sensorial ( $R_s$ ), i que la no-igualtat és determinada pel fet que depenen de factors diferents. Per a la resposta verbal manifesta, un dels determinants és la resposta sen-



social, però no és l'únic; l'altre és el criteri que adopta el subjecte, i aquest depèn, entre altres coses, de les conseqüències de la decisió (matriu de pagaments), de la probabilitat *a priori* d'aparició del senyal *i*, possiblement, de factors psicològics.

Això determina, com veurem, que s'obtinguin dos paràmetres fonamentals, com són la  $d'$  (com a mesura de detectabilitat) i la  $\beta$  (com a criteri de decisió).

Els supòsits bàsics del model de detecció de senyals troben un cert precedent en Thurstone (1927), que en els seus primers articles postulà una variació aleatòria dins un continu intern en correspondència amb presentacions successives del mateix estímul extern, i admeté que aquesta variació aleatòria és descrita per una distribució normal de probabilitat d'algun continu subjectiu hipotètic.

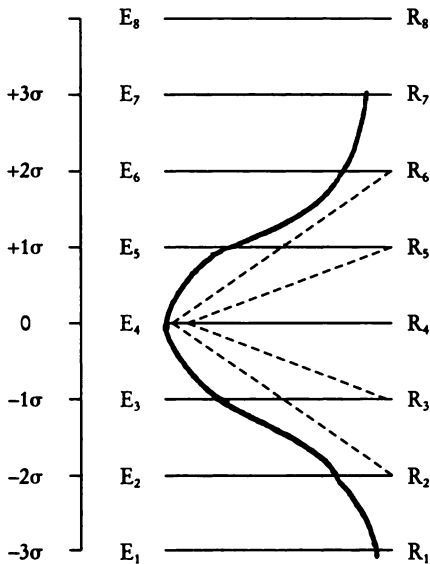


FIGURA 10. Relació entre el continu de l'estímul i el procés discriminador.

La teoria de detecció de senyals (TDS) parteix del supòsit que els fets sensorials es distribueixen tots d'una mateixa manera, i això permet d'obtenir mesures més eficients de la sensitivitat. Es pressuposa que la presentació d'un soroll al subjecte, dins d'un in-

terval determinat d'observació, o la presentació d'un soroll més un senyal, també dins d'un interval determinat, provoquen dues activitats neurals diferents però distribuïdes ambdues segons una distribució normal, que poden variar d'assaig en assaig. Es pressuposa també que la distribució de l'activitat neural en el cas de presentació de l'estímul constituït pel soroll més el senyal es desplaçarà en relació amb l'altra, més com més augmenti la intensitat del senyal. Per tant, la diferència entre les mitjanes de les distribucions provocades pel soroll sol o pel soroll més el senyal ha de ser una mesura bona de la capacitat de discriminació o de la detectabilitat.

Les característiques definitòries generals de la TDS es poden resumir en els punts següents:

— La TDS és bàsicament un model, i com a tal ha de ser interpretada.

— Suposa l'aplicació a la psicologia de la teoria de la decisió estadística.

— És, en termes de psicologia sensorial, una sortida natural de la psicofísica clàssica i, com veïem, de l'escalament psicològic de Thurstone.

— Accepta la diferenciació entre dues operacions: l'operació sensorial i l'operació de decisió.

— Pressuposa la independència dels factors que s'han de tenir en compte en ambdues operacions.

— Estableix la importància teòrica i metòdica del «soroll», la qual cosa ha estat fonamental després en tots els estudis perceptius en psicologia.

— Exigí l'elaboració de procediments propis de recerca, ja que la situació experimental implicava la manipulació de dues distribucions senyal/soroll, situació que no es donava en els mètodes i procediments psicofísics preexistents.

— Sobreentén que la decisió humana en tasques sensorials simples és afectada per factors no estrictament sensorials.

L'origen de la TDS, al voltant dels anys cinquanta o seixanta, es pot situar a la Universitat de Michigan (Peterson, Bridesall i Fox, 1954), a l'Institut Tecnològic de Massachusetts (van Meter i Middleton, 1954) i al laboratori de la Bell Telephone (Norman i Carlin, 1956); aquest origen determina que els plantejaments de la TDS siguin més tecnològics que psicològics, i això es veu reflectit en totes les característiques generals del model.

El fet que la TDS no tingui una elaboració teòrica excessiva (per això cal entendre-la com a model) i el potencial que representa la seva capacitat de diferenciar dos tipus de processos en qualsevol tasca sensorial, l'han feta molt útil en camps de la psicologia no inicialment previstos, com són l'establiment de diferències individuals i l'estudi experimental de la memòria a curt i a llarg termini.

### 3.5.2. *Processos de decisió en una tasca de detecció de senyals*

#### 3.5.2.1. Teoria de la decisió estadística

Té un paper fonamental en la TDS. En una tasca de detecció de senyals la situació que es presenta al subjecte, en línies generals, és la de decidir si en un interval d'observació donat és present o no el senyal, però tenint en compte sempre que hi ha un nivell d'estimulació provocat pel soroll. Per tal de veure això és interessant recordar l'exemple clàssic del joc de daus emprat per a explicar la teoria de la decisió estadística; és a dir, quan un subjecte davant d'un resultat, per exemple 11, ha de coincidir si en el dau especial hi havia la cara amb «0» o la cara amb «3». La teoria de la decisió estadística específica quina és la conducta òptima en una situació on s'ha d'elegir entre dues hipòtesis alternatives a partir d'un fet observat, tenint en compte:

- 1) Les probabilitats *a priori* (teòriques) de les dues hipòtesis (en l'exemple, l'ocurrència del 0 i del 3).
- 2) Les pèrdues o els guanys associats a la decisió.
- 3) La quantitat d'encavallament de les dues distribucions de probabilitat (en l'exemple, vegeu la diferència que es produiria si el dau especial fos 0 i 6).

#### 3.5.2.2. Separació del processos sensorials i de decisió

Els termes bàsics que utilitza la TDS per a descriure el comportament sensorial dels subjectes són:

- *Variable d'evidència o observació*. És la informació que té el subjecte sobre «alguna mesura de l'activitat neural central», al

## Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

marge de l'activitat espontània del sistema nerviós (el soroll mateix de l'organisme). Qualsevol estimulació provoca una activitat neural i el subjecte en té informació; aleshores, davant de l'activitat neural produïda per un soroll provocat experimentalment o de la produïda pel mateix soroll acompanyat d'un senyal puntual presentat, ha de decidir, a partir d'algun valor que ell mateix fixa, si la seva activitat neural real en un experiment ha estat provocada pel soroll sol o pel soroll més el senyal. Òbviament, com més fort sigui el senyal o com més diferent sigui del soroll de fons, més fàcilment el subjecte podrà decidir si hi ha hagut o no senyal, perquè les dues distribucions neurals seran més diferents, estaran més allunyades.

• *Respostes i resultats d'una tasca de detecció de senyals.* Es poden donar, per tant:

<i>Dues situacions</i>	<i>Dos estats hipotètics</i>	<i>Dues respostes</i>
senyal més soroll (SS)	sensació (s)	sí
soroll (S)	no-sensació (n)	no

Això vol dir, d'una banda, que, davant de la presentació del soroll sol, el subjecte pot respondre, a partir de dos estats sensorials hipotètics produïts per l'estimulació, o bé «sí» (fent referència al fet que el senyal ha estat presentat) o bé «no» (fent referència al fet que el senyal no ha estat presentat); en el primer cas, diem que ha tingut una *falsa alarma* (resposta positiva no correcta) i, en el segon cas, que ha tingut un *rebuig correcte* (resposta negativa correcta). D'altra banda, davant de la presentació del soroll més el senyal dins del mateix interval d'observació, el subjecte també pot respondre «sí» (fent referència al fet que el senyal ha estat presentat) i «no» (fent referència al fet que el senyal no ha estat presentat); en el primer cas, diem que ha tingut un *encert* (resposta positiva correcta) i, en el segon cas, un *rebuig fals* (resposta negativa no correcta).

• *Probabilitats condicionades.* És la probabilitat que es produeixi un fet donada l'ocurrència d'un altre fet. Si seguim amb l'exemple dels daus i fixem el valor  $x = 8$ , podríem definir:

—  $p(x/s)$ : probabilitat que la variable d'evidència prengui

un determinat valor donada l'ocurrència de l'estat  $s$ ; és a dir, probabilitat d'obtenir el valor 8 amb la cara 3 del dau especial.  
 $p(8/3) = 4/36$ .

—  $p(x/n)$ : probabilitat que la variable d'evidència prengui un determinat valor donada l'ocurrència de l'estat  $n$ ; és a dir, probabilitat d'obtenir el valor 8 amb la cara 0 del dau especial.  
 $p(8/0) = 5/36$ .

La raó de probabilitat faria referència als avantatges d'un determinat estat o hipòtesi sobre un altre.

• *Criteri*. Seria el valor o punt de la distribució de l'activitat neural que fixa el subjecte: per damunt del valor fixat, la resposta serà «sí», i, per sota del valor fixat, la resposta serà «no». Òbviament, el subjecte haurà d'adoptar alguna *regla de decisió* per a fixar el criteri, i pot adoptar diferents estratègies: o bé fixar un valor directe (per exemple, 9) o bé fixar-lo a partir del coneixement que tingui de les probabilitats associades als dos estats. Pot adoptar altres criteris de decisió com, per exemple:

— Intentar maximitzar els guanys i minimitzar les pèrdues; en aquest cas, el valor de  $\beta$  (criteri) s'obtindria:

Si  $p(s) = p(n)$ , el valor  $\beta$  que maximitzarà serà

$$\beta = \frac{V_{rc} + P_{fa}}{V_a + P_{fr}}$$

on  $V_a$  = valor associat als encerts o decisions correctes,

$P_{fr}$  = pèrdua associada als rebuigs incorrectes,

$V_{rc}$  = valor associat als rebuigs correctes,

$P_{fa}$  = pèrdua associada a les falses alarmes.

Si  $p(s) \neq p(n)$  el valor  $\beta$  que maximitzarà serà

$$\beta = \frac{(V_{rc} + P_{fa}) p(n)}{(V_a + P_{fr}) p(s)}$$

— Mantenir a un nivell mínim les falses alarmes adoptant un criteri molt estricte, cosa que augmentarà la probabilitat de realitzar rebuigs falsos i reduirà la probabilitat dels encerts.

Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

### 3.5.3. *Processos sensorials en una tasca de detecció de senyals*

#### 3.5.3.1. Teoria dels observadors ideals

L'origen de la teoria de la detecció de senyals, més tecnològic que psicològic, té com un dels punts centrals el concepte d'*observador ideal*. Aquest concepte permet, a partir del càlcul del criteri òptim de resposta i d'un valor de  $d'$  atribuït a l'observador ideal (per tant, en termes estrictament de valors físics del senyal i del soroll), valorar el comportament de l'observador empíric. La  $d'$  de l'observador ideal pot servir com a terme de contrast per a la  $d'$  de l'observador humà, de manera que aleshores es pot parlar de «l'eficiència sensorial» d'aquest darrer.

La mesura de detectabilitat,  $d'$ , per a l'observador ideal seria determinada per la raó entre senyal i soroll, és a dir:

$$d' = 2E/N,$$

on  $E$  seria l'energia del senyal i  $N$  seria la densitat de potència del soroll.

El criteri de decisió per a l'observador ideal seria determinat per la raó entre les probabilitats dels dos tipus de situacions, és a dir:

$$\beta = p(ss)/p(s),$$

on  $ss$  indicaria els assaigs amb soroll més senyal, i  $s$  indicaria els assaigs amb soroll sol.

Els valors de  $d'$  i de  $\beta$  per a l'observador ideal es poden comparar amb els valors empírics obtinguts en una situació real de recerca en el camp sensorial, i aleshores és possible, com dèiem, parlar de si el subjecte ha adoptat un bon criteri i de si la capacitat resolutiva dels seus mecanismes sensorials està optimitzada o no.

#### 3.5.3.2. Paràmetres bàsics

Donada la separació dels processos sensorials i dels processos de decisió, la TDS permet avaluar, a partir de les dades obtingudes

en una situació de detecció, dos paràmetres diferents:  $d'$ , com a mesura de la detectabilitat —per tant, relacionada amb els processos sensorials i dependent de les característiques físiques del soroll i del senyal—, i  $\beta$ , com a mesura del criteri de decisió del subjecte, relacionada amb els processos de decisió i dependent de la probabilitat *a priori* del senyal, de les conseqüències de la decisió i d'una sèrie de factors no sensorials.

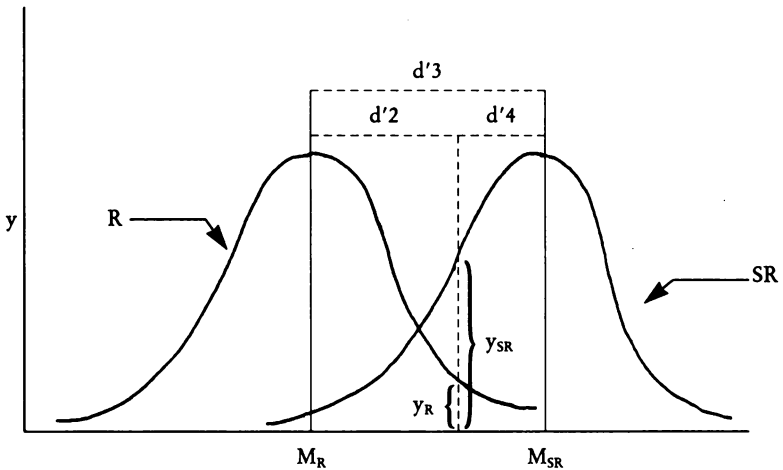


FIGURA 11. Representació gràfica del càlcul de  $d'$  i de  $\beta$ .

El càlcul de  $d'$  es basa en la diferència entre les mitjanes de les dues funcions de densitat expressada en termes de la seva desviació estàndard, és a dir:

$$d' = \frac{M_{ss} + M_s}{S_s} .$$

Atès que la separació entre les mitjanes de les dues funcions de densitat depèn de la intensitat del senyal,  $d'$  és un índex de detectabilitat d'aquest senyal per a un observador donat (Swets, Tanner i Birdsall, 1961). Com més alta sigui la intensitat del senyal, més separades estaran les dues distribucions i més gran serà el valor de  $d'$ .

En relació amb la mesura de la decisió, cal tenir en compte els

## Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

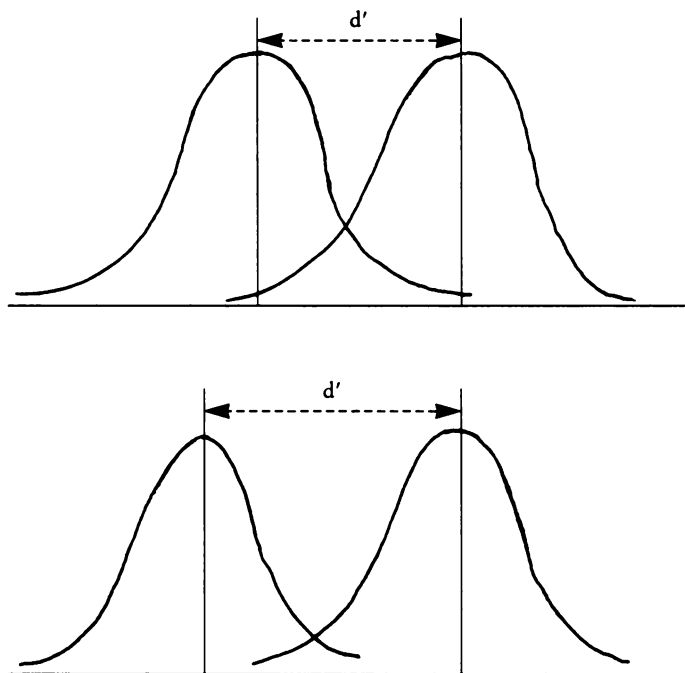


FIGURA 12. Diferents valors de  $d'$  en funció de l'intensitat dels estímuls físics.

conceptes abans presentats sobre el criteri de resposta  $\beta$  (punt o valor que estableix el mateix subjecte en l'eix de decisió de la corba de distribució de l'activitat neural) definit en funció d'una raó de probabilitats [ $p(x/ss)/p(x/s)$ ], i de les regles de decisió determinades per objectius com la maximització dels guanys o com la minimització de les falses alarmes, criteri a partir del qual es determinava si la resposta havia de ser afirmativa o negativa.

El procediment pràctic per a estimar el valor de  $\beta$  consisteix a buscar la raó de les densitats o ordenades de les distribucions  $s$  i  $ss$  corresponents al criteri de resposta del subjecte; els valors d'aquestes ordenades són donats per les taules de distribució normal. Suposem, per exemple, que el criteri del subjecte (conegudes les proporcions d'encerts i de falses alarmes que ens ha donat en un experiment en concret) s'ha situat a  $1 \sigma$  de la mitjana de la distribució del senyal més soroll i a  $2 \sigma$  de la mitjana de la distribució de soroll. Si consul-



tem les taules, les ordenades per als valors de  $z = 1$  són  $y_{ss} = 0,2420$ , i de  $z = 2$  són  $y_s = 0,0540$ ; per tant, el valor de  $\beta$  és  $y_{ss}/y_s = 4,48$ .

Els supòsits del model permeten valorar si el criteri adoptat pel subjecte és òptim comparant-lo amb el valor de  $\beta$  calculat en termes de probabilitats. Cal tenir en compte que es presenten aquí només els termes bàsics del model de la TDS i que, en un estudi més complet, caldria analitzar més profundament les implicacions derivades de l'estimació per separat de  $d'$  i de  $\beta$ ; caldria també demostrar la invariància de  $d'$  en modificar  $\beta$ , la dependència clara de  $d'$  de la intensitat del senyal, i la modificació de  $\beta$  en variar les probabilitats; caldria deduir els càlculs necessaris quan els supòsits del model no es compleixen, etc.

### 3.5.4. Corba operativa del receptor i anàlisi sensorial

De les quatre possibilitats de resposta, n'hi ha dues que ens permeten descriure el comportament sensorial del subjecte en una tasca de detecció de senyals: la proporció de falses alarmes [ $p(sí/s)$ ] i la proporció d'encerts [ $p(sí/ss)$ ]. Si traslladem aquestes proporcions a una gràfica en la qual l'ordenada recull la proporció d'encerts sota diferents condicions experimentals (per exemple, havent introduït mo-

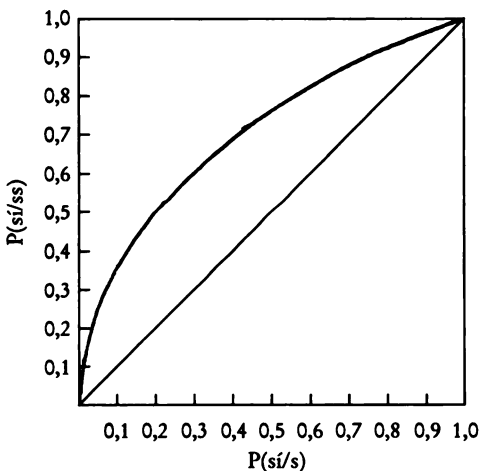


FIGURA 13. Corba COR típica de la teoria de la detecció de senyals.

dificacions de la probabilitat *a priori* d'aparició del senyal o modificacions de la matriu de recompenses al subjecte per la seva resposta) i l'abscissa recull la proporció de falses alarmes també sota les mateixes condicions experimentals, obtindrem el que s'anomena *corba característica operativa del receptor sensorial* (coneguda per COR).

La corba ens mostra la sensibilitat de cada subjecte. Els punts al llarg de la corba indiquen les proporcions d'encerts i de falses alarmes que es produeixen en adoptar el subjecte els diferents criteris de decisió. La corba permet veure l'efecte de les diverses condicions de manipulació dels factors que determinen l'adopció del criteri més bo possible per part del subjecte; permet veure també les conseqüències que sobre la proporció de falses alarmes tindria el fet d'augmentar el nombre d'encerts; permet veure el desplaçament de la corba cap a l'extrem superior en augmentar la intensitat del senyal; etc. És per tot això que es diu que la corba operativa del receptor permet, amb una lectura acurada, una anàlisi sensorial bastant exhaustiva del paper que tenen determinats factors en relació amb el comportament sensorial dels subjectes, que permetrien (no s'ha plantejat recerca suficient en aquesta línia) establir mecanismes diferenciadors entre les diverses modalitats sensorials.

### 3.5.5. *Procediments utilitzats per obtenir els paràmetres*

#### 3.5.5.1. Procediments sí/no

Es presenta, per exemple, al subjecte un to auditiu en intervals irregulars. La tasca de l'observador consisteix a detectar la presència del to en els intervals corresponents. En tots els assaigs hi ha soroll i, en alguns, senyal: assaigs *s* i assaigs *ss*, respectivament. Es presenten aleatòriament ambdós tipus d'assaigs. Això permet determinar els quatre tipus de respostes pròpies del model: encerts, falses alarmes, rebuigs falsos i rebuigs correctes.

#### 3.5.5.2. Procediments d'escalas d'estimació

Es presenten, com en el procediment sí/no, una sèrie d'assaigs, uns amb soroll sol i d'altres amb soroll més senyal, però es demana

al subjecte que respongui no tan sols «sí» o «no», sinó que indiqui un determinat nivell de certesa en una escala prèviament fixada. Per exemple: «Molt segur que el senyal és present», «No gaire segur que el senyal és present», «No gaire segur que el senyal no és present», «Molt segur que el senyal no és present». Amb un mínim d'entrenament dels subjectes, es podria demanar que fessin una estimació directa de la probabilitat d'ocurrència del senyal en cada interval d'observació.

### 3.5.5.3. Procediments d'elecció forçada

Es presenten als subjectes dos o més intervals que tenen soroll, tots ells excepte un, en el qual està present també el senyal. El subjecte ha d'identificar l'interval en què es troba el senyal. El subjecte ha de tenir molt clar quan comença i quan acaba cada interval d'observació.

## 3.6. UTILITZACIÓ DELS TEMPS DE REACCIÓ EN L'ANÀLISI DELS PROCESSOS SENSORIALS: INTENSITAT, MODALITAT, COMPLEXITAT

---

Per a completar aquesta panoràmica sobre la mesura psicològica de les sensacions i les possibilitats d'anàlisi dels procediments propis de la psicologia, faré ara una breu referència al meu propi camp de treball, el registre del temps de reacció dels subjectes en condicions de laboratori altament controlades i procurant en tot moment optimitzar els registres que s'obtenen.

### 3.6.1. *Termes bàsics relacionats amb la utilització dels temps de reacció*

El temps de reacció ha estat considerat des dels inicis de la investigació experimental sistemàtica com una de les variables dependents fonamentals, ja sigui com a mesura directa del temps de resposta de l'organisme davant de diferents tipus d'estímul, ja sigui com a indicador de processos cognitius. Cal destacar la importància que té el registre dels temps de reacció en la recerca bà-

sica i aplicada de la psicologia: en el camp sensorial (detecció, reconeixement, discriminació), en el camp de les diferències individuals (nivells d'atenció, capacitat i habilitats intel·lectuals, edat, sexe, dimensions de la personalitat), en el camp dels processos «superiors» (memòria, nivells de processament, formació de conceptes, solució de problemes) i en el camp de la psicologia aplicada (proves de conducció, activitat esportiva, selecció de personal).

S'entén per *temps de reacció* el temps que transcorre des de la presentació d'un estímul fins a l'emissió de la resposta adient per part dels òrgans efectors. Això suposa una definició del temps global, que pot descompondre's en una sèrie de temps parcials corresponents a etapes perifèriques o centrals, de naturalesa estrictament fisiològica (temps de transmissió neural, per exemple) o de naturalesa estrictament psicològica (temps d'elecció de la resposta, per exemple). Sense entrar en una fragmentació del temps de reacció global, sí que podem parlar de dues parts fonamentals: un temps mínim, irreductible, de resposta fisiològica, que podem situar al voltant de 100 ms, i una àmplia variació del temps de resposta psicològica, per damunt del període mínim, que estaria en funció, entre altres coses, de les característiques de l'estímul i la seva complexitat. Psicològicament, manipulem les condicions i analitzem els temps d'aquest segon component, que és altament variable tant intraindividualment com interindividualment, altament sensible a qualsevol canvi dels estímuls externs o interns de l'organisme i que pot oscil·lar des de 120 ms fins a uns quants segons. En el primer cas, estariem mesurant el temps de reacció simple davant un estímul, per exemple, auditiu d'intensitat i freqüència mitjanes; en el segon cas estariem estudiant el temps de resposta del subjecte davant, per exemple, tasques de decisió lèxica.

El paradigma estàndard per a l'aplicació de les mesures de temps de reacció permet obtenir, a més del temps com a tal —normalment mesurat en mil·lisegons—, altres mesures que han de definir-se operacionalment, la importància de les quals, en la meua opinió, no ha estat reconeguda encara en l'aplicació sistemàtica de la tècnica. En algunes de les investigacions que hem dut a terme, però, els valor resultants d'aquestes mesures s'han demostrat altament significatius en determinats camps d'estudi (per exemple, en l'estudi experimental de la personalitat). M'estic referint a les *an-*

*ticipacions, els lapsus o pauses de descans involuntàries, el còmput de respostes errònies, l'índex de variabilitat o l'índex de consistència de resposta al llarg dels assaigs (a fi d'analitzar les possibilitats dels nous indicadors, es pot consultar Malapeira, 1987).*

La recerca sistemàtica sobre el temps de reacció en psicologia es pot centrar en cinc nuclis de treball:

1) Anàlisi dels diferents factors sensorials que determinen els temps de reacció: intensitat de l'estímul, modalitat sensorial, duració de l'estimulació, complexitat de l'estímul, combinació d'estímul intramodalitat i intermodalitat, etc.

2) Anàlisi de les característiques de la resposta: resposta manual, dominància manual, respostes paral·leles i creuades, resposta amb membres inferiors, respostes verbals, biaixos sistemàtics de resposta, etc.

3) Temps de reacció i preparació del subjecte: importància del senyal previ, fixació del preperíode o interval entre senyal i estímul, preperíodes fixos i aleatoris, paper de la preparació amb atenció selectiva o tensió muscular, etc.

4) Temps de reacció d'elecció: discriminació d'estímuls i elecció de la resposta, nombre d'alternatives, probabilitat d'aparició de l'estímul, freqüència de la resposta, compatibilitat estímul/resposta, temps de reacció d'elecció i teoria de la informació, etc.

5) Anàlisis sistemàtiques sobre factors personals i temps de reacció: establiment de diferències individuals en relació amb l'edat, el sexe, la intel·ligència, els estats de fatiga, les deficiències sensorials i mentals, etc.

Els tipus de mesuraments que es plantegen en les recerques sobre el temps de reacció són de tres tipus:

- *Temps de reacció simple.* És el que transcorre entre la presentació d'un estímul clarament definit i l'emissió d'una resposta per part del subjecte:

*E - R.*

- *Temps de reacció complex o d'elecció.* Es pot referir a dos tipus de tasques estàndards diferents:

- Temps de reacció complex de discriminació d'estímuls. És el que transcorre entre la presentació de diferents estímuls i l'emissió per part del subjecte d'una resposta a un d'ells (prèviament determinat), és a dir:

Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

$$\begin{aligned} E_1 - - \\ E_2 - R_1 \\ E_3 - - \end{aligned}$$

— Temps de reacció d'elecció de resposta. Implica la presentació de diferents estímuls i l'emissió per part del subjecte de diverses respostes en què s'associa a cada estímulo una resposta determinada, és a dir:

$$\begin{aligned} E_1 - R_1 \\ E_2 - R_2 \\ E_3 - R_3 \end{aligned}$$

### 3.6.2. Factors o variables fonamentals

#### 3.6.2.1. Factors relacionats amb l'estímul i la resposta

En relació amb l'estímul, cal tenir en compte:

- *La intensitat de l'estímul.* S'ha constatat amb freqüència que el temps de reacció disminueix en augmentar la intensitat de l'estímul (Pieron, 1945; Castaneda, 1968; Malapeira, 1982).

- *La modalitat sensorial.* El temps de reacció, TR, està en funció de la modalitat sensorial implicada, de manera que, amb algunes limitacions, es pot establir un cert ordre del tipus:

TR auditiu (140 ms) < TR tàctils (150 ms) < TR visuals (180 ms) < TR olfactivs i gustatius (210-390 ms) < TR calòrics (300 a 1200 ms) < TR dolor (800 ms) (Brebner i Welford, 1980).

- *La complexitat de l'estímul.* Ha de valorar-se la qualitat sensorial (per exemple, la freqüència de l'estímul acústic, ja que es dona una relació complexa entre la freqüència de l'estímul i el temps de reacció), la localització de l'estímul, la superfície estimulada, l'estimulació monoaural/biaural o monocular/binocular, la duració de l'estímul, etc. Existeix una clara evidència empírica de la influència d'alguns d'aquests factors, en el camp de l'audició i de la visió.

En relació amb els factors relacionats amb la resposta podem comentar esquemàticament:

- *El tipus i la complexitat de la resposta.* La resposta de tipus motriu és més ràpida que la resposta de tipus verbal; la resposta amb les mans és més ràpida que la resposta amb els peus; sembla que és més ràpid deixar anar que estrènyer una clau. A més, caldria citar la influència que té l'amplitud requerida del moviment, la comptabilitat estímulo/resposta, la dominància manual (existeixen dades contradictòries), etc.

- *Els efectes de la pràctica.* Ha de valorar-se en alguns casos la importància de la pràctica, segons quins siguin els requeriments de la tasca exigida al subjecte, la qual pot produir, en funció del procediment experimental utilitzat, reduccions del 30 % al 40 % en el temps de reacció obtingut.

### 3.6.2.2. Període preparatori o interestimular

La presentació d'un senyal previ escurça, sense cap dubte, els temps de reacció. És important la duració de l'interval de temps que transcorre entre el senyal i l'estímul, és a dir, la duració del període preparatori, de manera que es pot parlar de *temps òptims*. La gran varietat de valors proposats, que va des de fraccions de segon fins a 10-12 segons, ha d'interpretar-se atenent bàsicament, en la meua opinió, a tres criteris:

- 1) Si el valor s'obté en experiments amb avantperíodes fixos o aleatoris.

- 2) L'existència d'un senyal d'avís, el qual té un paper diferent si es tracta d'un experiment de temps de reacció simple o de temps de reacció d'elecció.

- 3) Les característiques físiques, tant del senyal d'avís com de l'estímul.

L'ordre de les proves en temps de reacció simple és important, i així ho hem demostrat en més d'una ocasió.

Quant al temps de reacció d'elecció, en la valoració dels efectes seqüencials cal tenir en compte quatre factors o paràmetres fonamentals (Kirby, 1980):

- 1) El nombre d'alternatives estímulo/resposta.
- 2) L'interval de temps entre la darrera resposta i l'estímul següent.
- 3) La compatibilitat de les disposicions estímulo/resposta.
- 4) La probabilitat de repeticions i alternances de les diferents parelles estímulo/resposta.

Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

### 3.6.2.3. Característiques individuals (estats o trets)

S'han estudiat sistemàticament una sèrie de característiques individuals en relació amb els seus efectes sobre els temps de reacció. Entre els factors més àmpliament estudiats, cal esmentar l'edat, el sexe, les dimensions de la personalitat, el quocient intel·lectual (es coneix com *l'estudi cronomètric de la intel·ligència*), determinats quadres patològics (vegeu Nettelbeck, 1980), etc.

### 3.6.3. *Característiques físiques de l'estímul i temps de reacció*

Com a exemple de les possibilitats que ofereixen els temps de reacció per a l'anàlisi sensorial, presentarem a continuació una sèrie de dades obtingudes en el nostre laboratori sobre la relació entre les característiques físiques de l'estímul auditiu (freqüència i intensitat) i els temps de reacció.

#### 3.6.3.1. Freqüència i variabilitat dels temps de reacció

En un estudi en què s'utilitzaren quatre valors de la freqüència (500, 1.000, 2.000 i 4.000 cps), trenta subjectes, disseny intra-subjecte, dues sessions de registre, presentació aleatòria de les condicions i cent assaigs per condició, vam obtenir uns resultats que mostraven significativament que el temps de reacció varia en variar la freqüència de l'estímul auditiu, però segons una relació complexa, difícil d'interpretar. Els temps de resposta foren: 298,735 ms (500 cps), 239,906 ms (1.000 cps), 250,532 ms (2.000 cps) i 296,199 ms (4.000 cps).

Davant dels resultats obtinguts, vam dissenyar un experiment més ampli utilitzant deu valors de la freqüència de l'estímul: des de 200 cps fins a 7.690 cps, amb un increment constant d'1,5 cps, que comprenien, per tant, pràcticament tota la gamma de freqüències més treballada de la percepció auditiva humana. Totes les condicions van ser aplicades a tots els subjectes dues vegades; els valors van ser: 200, 300, 450, 675, 1.020, 1.520, 2.280, 3.420, 5.120 i 7.690 cps. Els resultats indiquen que les freqüències extremes (200 i 7.690 cps) donen temps de reacció més llargs; s'observa una diferència en els registres segons les sessions. Per tant, en general, existeix una rela-



## La mesura psicològica de les sensacions

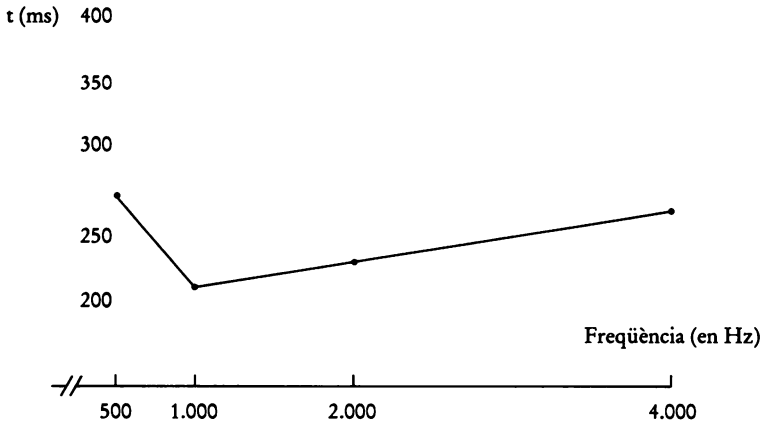


FIGURA 14. Relació entre la freqüència del so i el temps de reacció.

ció entre la freqüència de l'estímul auditiu i el temps de reacció: el temps varia en variar la freqüència, però la relació no és simple, sinó que hi ha freqüències a les quals es respon significativament més ràpidament; encara que la relació no és lineal.

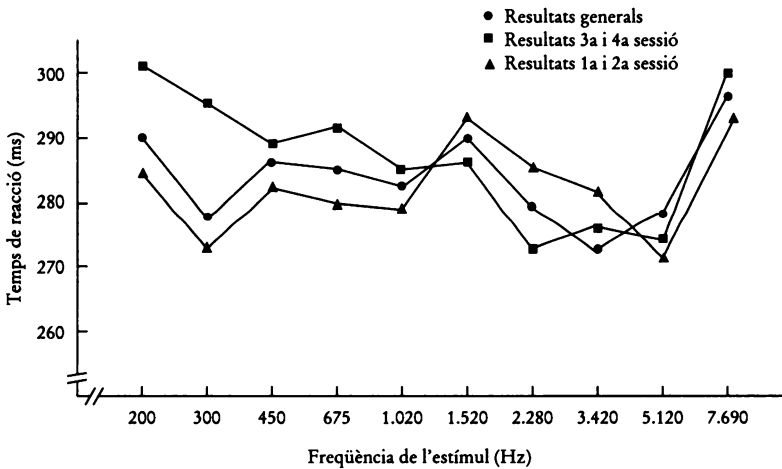


FIGURA 15. Temps de reacció en mil·lisegons en funció de la freqüència de l'estímul.

## Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

Tal com indiquen Green i Luce (1987), i confirmen les nostres dades, el temps de reacció en el camp auditiu depèn més de la intensitat de l'estímul que de la freqüència.

### 3.6.3.2. Intensitat de l'estímul i variabilitat dels temps de reacció

La relació entre el temps de reacció i la intensitat de l'estímul auditiu és sistemàtica i es manté als diferents valors de freqüència. En general, el temps de reacció disminueix en augmentar la intensitat de l'estímul.

En un experiment vam utilitzar quatre valors de la intensitat de l'estímul (30, 40, 50 i 60 dB), presentats aleatòriament a una mostra de trenta subjectes. Els resultats són clarament significatius: 296,45 ms (30 dB), 253,53 ms (40 dB), 259,45 ms (50 dB) i 224,15 ms (60 dB). Com es pot veure, la diferència entre els dos valors extrems de la intensitat és molt important, ja que implica una reducció del temps de reacció de 72,05 ms.

En un nou experiment més complet, vam utilitzar deu valors d'intensitat des de 30 dB fins a 75 dB, amb un increment constant de 5 dB, vam fer anàlisis parcials i vam constatar una diferència al-

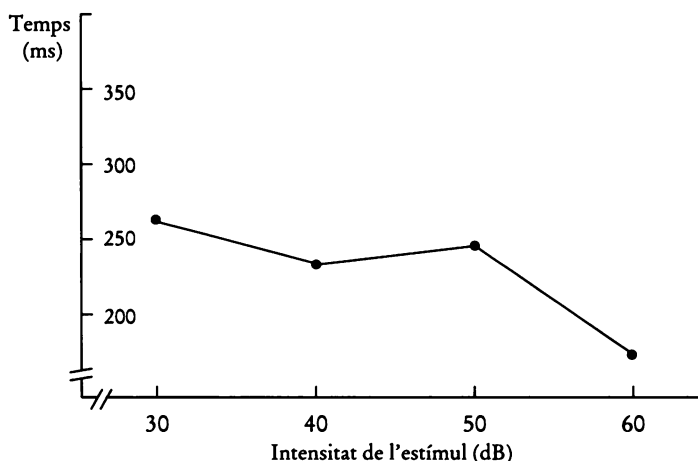


FIGURA 16. Temps de reacció en funció de la intensitat de l'estímul.

tament significativa entre els valors de l'estímul agrupats en dos blocs (30-35-40 dB davant de 65-70-75 dB), que mostrava, a més, que els estímuls consecutius que només es diferencien en 5 dB no presenten diferències significatives en TR, mentre que sí que en presenten quan la diferència és de 10 dB. Per tant, un valor crític per a veure diferències en els temps de reacció davant d'estímuls auditius és 10 dB. La relació global entre els valors de la intensitat de l'estímul i el temps de reacció és pràcticament lineal, però el decrement del temps és cada vegada més petit, fins que pràcticament no es produeix en intensitat elevades. En línies generals, els nostres resultats són similars als obtinguts per altres autors.

#### 3.6.4. Discriminació sensorial i temps de reacció d'elecció

Cal tenir en compte que, en parlar del temps de reacció d'elecció, existeixen una sèrie de factors fonamentals en l'obtenció de les mesures, com són:

— La probabilitat *a priori* de l'estímul. Davant d'una sèrie d'alternatives, no és igual la situació experimental quan totes elles són equiprobables o quan algunes tenen una freqüència més alta que altres; l'estímul més freqüent tindrà, òbviament, temps de reaccions més curts.

— La compatibilitat estímul/resposta. La disposició d'estímuls i respostes és un factor determinant dels temps de reacció d'elecció; així, una disposició altament compatible implicaria, lògicament, temps de reacció més curts i un nombre menor d'errors.

— L'efecte de la grandària del conjunt: el nombre d'alternatives determina el temps de reacció i la relació que experimentalment es confirma seria definida, amb alguns ajusts necessaris, per la llei de Hick (1952):

$$TR = k \log N,$$

on

$TR$  = temps de reacció,

$k$  = constant que pot recollir les diferents modalitat sensorials,

$N$  = nombre d'alternatives a presentar.

La llei de Hick estableix, per tant, una relació pràcticament lineal entre el temps de reacció d'elecció i el logaritme decimal del nombre d'estímuls que s'utilitzen en cada sessió experimental.

En relació amb la utilització de la mesura del temps de reacció per a establir la relació funcional entre temps i capacitat de discriminació física entre estímuls, cal definir molt estrictament les característiques físiques d'aquests.

En general, podem assenyalar que el temps de reacció depèn del grau de semblança o de diferència entre els estímuls presentats. Com més similars siguin els estímuls, més llargs seran els temps de reacció. Podem treballar amb dos paradigmes experimentals bàsics:

a) Presentar dos o tres estímuls que varien entre si, per exemple, en intensitat (tons de 20-25-30 dB) o en freqüència (250-300-350 cps) i demanar al subjecte que doni una resposta diferent a cadascun dels estímuls (per exemple, respondre amb la mà dreta al més feble o al més greu, i amb la mà esquerra al més fort o al més agut).

b) Presentar una sèrie d'estímuls i demanar al subjecte que respongui solament al més fort o al més greu; implica un entrenament previ amb els mateixos estímuls abans d'associar-los a la resposta.

Amb les dades corresponents a la relació entre temps i discriminació d'estímuls auditius, podem indicar que l'increment del temps entre estímuls que difereixen en 16 cps o que difereixen en 4 cps (en condicions d'execució òptima) és en ambdós casos del voltant de 200 ms. Algunes de les dades que hem obtingut són, per exemple, a 20 cps, TR = 250 ms; a 15 cps, TR = 300 ms; a 10 cps, TR = 320 ms, i a 6 cps, TR = 400 ms.

Cal tenir en compte que la tècnica del temps de reacció s'aplica amb valors dels estímuls superiors a la definició dels llindars, absolut o diferencial, ja que, en acostar-nos a aquests valors, els temps no solen ser fàcilment interpretables, a causa de la gran quantitat de respostes errònies que dona el subjecte; a més, en aquest cas, els errors tampoc són fàcils d'interpretar (Pachella, Smith i Standvich, 1978).

## REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES

---

- ALLAN, L. G. «Magnitude estimation of temporal intervals». *Perception and Psychophysics*, 33 (1983), p. 29-42.
- ANDERSON, N. H. «Information integration theory: A brief survey». A: KRANTZ, D. H.; ATKINSON, R. C.; LUCE, R. D; SUPPER, P. [ed.]. *Con-*

- temporary Developments in Mathematical Psychology*. Vol. 2: *Measurement, Psychophysics and Neural Information Processing*. San Francisco: W. H. Freeman, 1974, p. 236-305.
- *Foundations of Information Integration Theory*. Nova York: Academic Press, 1981.
- *Methods of Information Integration Theory*. Nova York: Academic Press, 1982.
- ATKINSON, R. C. «A variable sensitivity theory of signal detection». *Psychol. Rev.*, 70 (1963), p. 91-106.
- ATKINSON, R. C.; CARTERETTE, E. C.; KINCHLA, R. A. (1962). «Sequential phenomena in psychophysical judgements: a theoretical analysis». *IRE Transactions of Information Theory*, 8 (1968), p. 155-162.
- BAIRD, J. C.; NOMA, E. «Generation of numerical responses». *Psychological Research*, 37 (1975), p. 281-297.
- *Fundamentals of Scaling and Psychophysics*. Nova York, Wiley, 1978.
- BIRNBAUM, M. H.; ELMASIAN, R. «Loudness "ratios" and "differences" involve the same psychophysical operation». *Perception and Psychophysics*, 22 (1977), p. 383-391.
- BLACKWELL, H. R. «Neural theories of simple visual detection». *J. of the Optical Soc. of Amer.*, 53 (1963), p. 129-160.
- BREBNER, J. M. T.; WELFORD, A. T. «Introduction: A historical background sketch». A: WELFORD, A. T. [ed.]. *Reaction times*. Londres: Academic Press, 1980.
- CARTERETTE, E. D.; FRIEDMAN, M. P. *Handbook of perception*. Nova York: Academic Press, 1974.
- COOMBS, C. H. *A theory of data*. Nova York: Wiley, 1964.
- CORSO, J. F. «A theoretico-historical review of the threshold concept». *Psychol. Bull.*, 60 (1963), p. 356-370.
- DANING, R. «Intraindividual consistencies in cross-modal matching across several continua». *Perception and Psychophysics*, 33 (6) (1983), p. 516-522.
- EKMAN, G. «Is the power law a special case of Fechner's law?» *Perceptual and Motor Skills*, 19 (1964), p. 730.
- EKMAN, G.; SJOBERG, L. «Scaling». *Annual Review of Psychology*, 16 (1965), p. 451-474.
- EVANS, E. F.; WILSON, J. P. *Psychophysics and Physiology of Hearing*. An International Symposium, University of Keele, 1977.
- FALMAGNE, J. C. «*Foundations of Fechnerian Psychophysics*». A: KRANTZ, D. H.; ATKINSON, R. C.; LUCE, R. D.; SUPPER, P. [ed.]. *Contemporary developments in Mathematical Psychology*. Vol. 2. San Francisco, California: W. H. Freeman, 1974, p. 127-159.
- *Elements of Psychophysical Theory*. Nova York: Clarendon Press: Oxford University Press, 1985.
- GESCHIEDER, G. A. *Psychophysics: Method and Theory*. Hillsdale, Nova Jersey: Lawrence Erlbaum Assoc. Publ., 1976.

## Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

- GREEN, D. M.; SWETS, J. A. *Signal detection theory and psychophysics*. Nova York: Wiley, 1966.
- GUILFORD, J. P. *Psychometric methods*. Nova York: McGraw Hill, 1954.
- GUIRAO, M. *Los sentidos: Bases de la percepción*. Madrid: Alhambra Univ., 1980.
- KIRBY, N. «Sequential effects in choice reaction time». A: WELFORD, A. T. [ed.]. *Reaction times*. Cap. 4. Londres: Academic Press, 1980, p. 129-172.
- KRANTZ, D. H. «Threshold theories of signal detection». *Psychol. Rev.*, 76 (3) (1969), p. 308-324.
- «A theory of magnitude estimation and cross-modality matching». *J. Mathematical Psychol.*, 9 (1972), p. 168-199.
- LAMING, D. *Sensory analysis*. Londres: Academic Press, 1986.
- LOCKHEAD, G. R.; KING, M. C. «A memory model of sequential effects in scaling tasks». *J. of Experim. Human Perception and Performance*, 9 (3) (1983), p. 461-473.
- LUCE, R. D. «A threshold theory for simple detection experiments». *Psychol. Rev.*, 70 (1963), p. 61-79.
- LUCE, R. D.; GALANTER, E. «Discrimination». A: LUCE, R. D.; BUSH, R. R.; GALANTER, E. [ed.]. *Handbook of mathematical psychology*. Vol. 1, cap. 4. Nova York: Wiley, 1963, p. 191-244.
- LUCE, R. D.; MO, S. S. «Magnitude estimation of heaviness and loudness by individual subjects: A test of a probabilistic response theory». *Brit. J. of Mathemat. and Statist. Psychol.*, 18 (1965), p. 159-174.
- MALAPEIRA, J. M. *Análisis de los tiempos de reacción y la psicología sensorial: Análisis de funciones acústicas* [comunicación presentada en el 7 Congreso Nacional de Psicología]. Santiago de Compostella, 14-17 abril 1982.
- *Acústica: Análisis teórico-metodológico de las aportaciones de la psicofísica, la teoría de la detección de señales y la cronoscopia* [tesis Doctoral no publicada]. Universidad de Barcelona, 1987.
- MALAPEIRA, J. M.; GUARDIA, J. *Psicofísica y psicología cognitiva* [comunicación presentada al Symposium sobre Actividad Humana y Procesos Cognitivos]. Madrid, 19-22 desembre 1984.
- MARANELL, G. M. *Scaling: A sourcebook for behavioral scientists*. Chicago: Aldine Publishing Co., 1974.
- MARKS, L. E. *Sensory Processes*. London: Academic Press, 1974.
- *The Unity of the senses: Interrelations among the modalities*. Nova York: Academic Press, 1978.
- «Sensory and cognitive factors in judgments of loudness». *J. Experim. Psychol. Human Perception and Performance*, 5 (3) (1979), p. 426-443.
- McNICOL, D. *A primer of signal detection theory*. Londres: Allen and Unwin, 1972.
- NETTELBECK, T. «Factors affecting reaction time: Mental retardation, brain damage and other psychopathologies». A: WELFORD, A. T. [ed.]. *Reaction times*. Cap 10. Londres: Academic Press, 1980, p. 355-401.

- PACHELLA, R. G.; SMITH, J. E.; STANDVICH, K. E. «Qualitative error analysis and speeded classification». A: CASTELLAN Jr., N. J.; RESTLE, F. [ed.]. *Cognitive theory*. Vol. 3, cap. 7. Hillsdale, Nova Jersey: Lawrence Erlbaum Assoc. Publ., 1978, p. 169-198.
- PETERSON, W. W.; BIRDSALL, T. G.; FOX, W. C. «The theory of signal detectability». *IRE Trans. Professional Group on Information Theory*, 4 (1954), p. 171-212.
- POULTON, E. C. «The new Psychophysics: six models for magnitude estimation». *Psychol. Bull.*, 69 (1) (1968), p. 1-19.
- ROBINSON, C. G. «Biasing power law exponents by magnitude estimation instructions». *Perception and Psychophysics*, 19 (1976), p. 80-84.
- ROSE, R. M. «Single-sequence analyses of learning models and their application to psychophysics». A: ATKINSON, R. C. [ed.]. *Studies in Mathematical Psychology*. Cap. 14. Stanford, Califòrnia: Stanford Univ. Press, p. 399-414.
- SNODGRASS, J. G. «Psychophysics». A: SCHARF, B. [ed.]. *Experimental Sensory Psychology*. Cap. 2. Illionis: Scott, Foresman and Co., 1995.
- STEVENS, S. S. «Perceptual magnitude and its measurement». A: CARRETTE, C.; FRIEDMAN, M. P. [ed.]. *Handbook of Perception*. Vol. II, cap. 11. Nova York: Academic Press, p. 361-389.
- *Psychophysics. Introduction to its perceptual, neural and social prospects*. Nova York: Wiley, 1975.
- STEVENS, J. C.; GUIRAO, M. «Individual loudness functions». *J. Acoust. Soc. Amer.*, 36 (1964), p. 2210-2213.
- SWETS, J. A. «Is there a sensory threshold?». *Science*, 134 (1961), p. 168-177.
- SWETS, J. A. *Signal detection and recognition by human observers*. Nova York: Wiley, 1964.
- SWETS, J. A.; TANNERS, W. P.; BIRDSALL, T. G. «Decision processes in perception». *Psycho. Rev.*, 68 (1961), p. 301-340.
- TEGHTSOONIAN, M.; TEGHTSOONIAN, R. «How repeteable are Stevens power law exponents for individual subjects». *Perception and Psychophysics*, 10 (1971), p. 147-149.
- «Consistency of individual exponents in cross-modal matching». *Perception and Psychophysics*, 33 (3) (1983), p. 203-214.
- TURSTONE, L. L. «A law of comparative judgement», *Psychol. Rev.*, 34 (1927), p. 273-286.
- TORGERSON, W. S. *Theory and methods of scaling*. Nova York: Wiley, 1958.
- WARD, L. M. «Category judgments of loudness in the absence of an experimenter-induced identification function: Sequential effects and power-function fit». *J. Experim. Psychol.*, 74 (2) (1972), p. 179-184.
- WATSON, C. S. (1979). «Psicofísica». A: WOLMAN, B. B. [ed.]. *Manual de psicologia general*. Vol. 2, cap. 6. Barcelona: Martínez Roca, p. 279-356.
- WELFORD, A. T. *Reaction times*. Londres: Academic Press, 1980.
- WIER, C. C.; JESTEADT, W.; GREEN, D. M. «A comparison of method-of-

## Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

- adjustment and forced-choice procedures in frequency». *Perception and Psychophysics*, 19 (1976), p. 75-79.
- ZINNEZ, J. L. «Scaling». *Annual Rev. of Psychol.*, 20 (1969), p. 447-478.
- ZWISLOCKI, J. J. «Analysis of some auditory characteristics». A: LUCE, R. D.; BUSH, R.; GALANTER, E. H. [ed.]. *Handbook of mathematical psychology*. Vol. 3. Nova York: Wiley, 1965.
- ZWISLOCKI, J. J. «Group and individual relations between sensation magnitudes and their numerical estimates.» *Perception and Psychophysics*, 33 (5) (1983), p. 460-468.



---

## 4. ELS SENTITS COM A INSTRUMENTS DE MESURA

---

Xavier Tomàs i Morer\*

### 4.1. INTRODUCCIÓ

---

D'acord amb la seva definició, els sentits són aquelles facultats que posseïm els animals de rebre informacions de l'exterior mitjançant òrgans especialitzats, que ens permeten de reaccionar davant les variacions del medi que ens envolta.

Resten, doncs, a banda sentits no identificables amb cap òrgan, com poden ser el sentit comú, el sisè sentit, el seny, etc., malgrat que en una elaboració posterior de la informació rebuda pels sentits, puguin tenir un paper important i fins i tot decisiu.

A l'espècie humana, aquestes vies de comunicació amb el món exterior corresponen a la vista, l'oïda, el gust, l'olfacte i el tacte, els cinc sentits tradicionals que transmeten al cervell senyals específics que poden ésser interpretats per ell (sensacions) i que provoquen una resposta, reacció, explicació, plaer, etc.

Aquest conjunt *sentits-cervell* esdevé el primer i el més meravellós instrument de mesura de què hom disposa, amb capacitat no solament de reaccionar davant un estímul extern, sinó també d'apreciar la seva magnitud, comparar-lo amb patrons —a voltes memoritzats—, interpretar-lo, emetre un judici i, si molt convé, actuar en conseqüència; un objectiu somiat per l'enginyeria de la instrumentació i per l'automatisme, els quals proven de reproduir aquest procés amb la mínima intervenció de l'home.

\* Departament de Quimiometria, Institut Químic de Sarrià, Universitat Ramon Llull, Via Augusta, 390, 08017 Barcelona.

## Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

Encara que potser d'una manera simplista, és possible diferenciar en aquest procés tres etapes ben definides (figura 1):

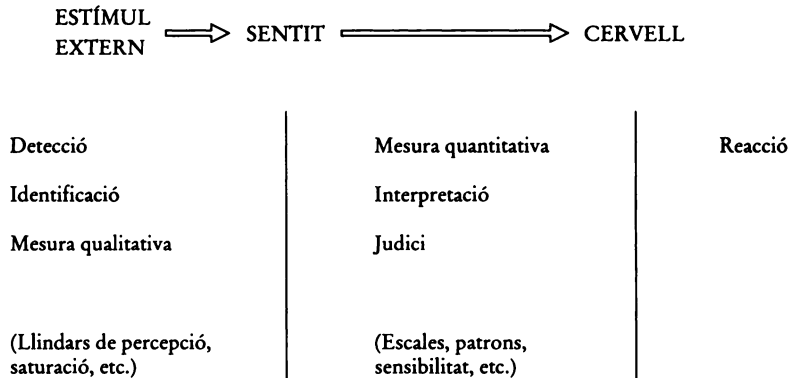


FIGURA 1. Etapes del procés de comunicació: «Estímul-Sentit-Cervell».

— Una primera etapa, provocada directament per l'estímul extern, que pot considerar-se com una etapa de percepció i que, amb una intervenció especial del cervell, condueix a la detecció de l'estímul, a identificar-lo i, potser, a mesurar-ne la magnitud.

— Una segona etapa, en la qual, ja sense l'intervenció de l'estímul extern, el cervell judica i interpreta la sensació rebuda, fent servir per a aquesta operació tota la informació que ha emmagatzemat. Sovint, aquest judici o interpretació fa ús dels records d'altres sensacions, fins i tot no necessàriament rebudes pel mateix sentit.

— Una tercera etapa, pròpiament cerebral, en la qual es pot desfermar un procés de reacció davant l'estímul rebut.

Com a instruments de mesura, les dues primeres etapes són les més interessants, ja que fan referència directa als aspectes qualitatius, quantitius i d'interpretació, característics de tot procés de mesura i d'anàlisi.

El primer element imprescindible en tot el procés és la presència (o absència) de l'estímul extern. Aquest estímul pot ésser físic, com és el cas de la vista, l'oïda i el tacte, o bé químic, com és el cas de l'olfacte i el gust (figura 2).

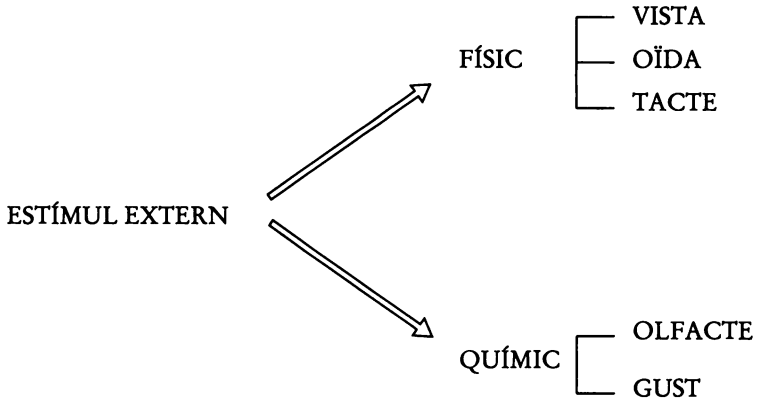


FIGURA 2. Tipus d'estímuls externs.

Deixant de banda tot el procés d'interacció entre l'estímul i l'òrgan sensorial afectat per ell, així com el procés de transmissió del senyal generat fins al cervell, es produeix tot seguit una interpretació de la impressió rebuda, és a dir, hom té consciència d'una sensació, encara que no s'hagi verbalitzat encara.

És ja en aquest moment que el procés sensorial adquireix una qualitat, una característica que el fa diferent de qualsevol altre procés de detecció i mesura. Amb la intervenció dels òrgans sensorials i el cervell de la persona s'introdueix un component subjectiu en la valoració i fins i tot en la mateixa definició de la sensació rebuda. Pot dir-se que l'instrument de mesura interacciona amb l'objecte a mesurar, cosa que no succeeix en una mesura convencional, purament física (longitud, temperatura, massa, etc.).

Tal vegada per això ha estat més fàcil d'objectivar les sensacions rebudes per aquells sentits en què l'estímul és netament un estímul físic (llum/vista, so/oïda, pressió/tacte) que no pas les corresponents a estímuls químics (olfacte i gust), provocades per la interacció de certes substàncies (volàtils, solubles, etc.) amb les papil·les gustatives o les mucoses nasals (figura 3).

La presència d'aquest component subjectiu, conseqüència de la diferent sensibilitat sensorial de cada persona i del procés d'aprenentatge seguit, fa que l'estudi de la mesura sensorial hagi de considerar aspectes i dificultats que són absents en el cas de la simple mesura convencional.

## Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

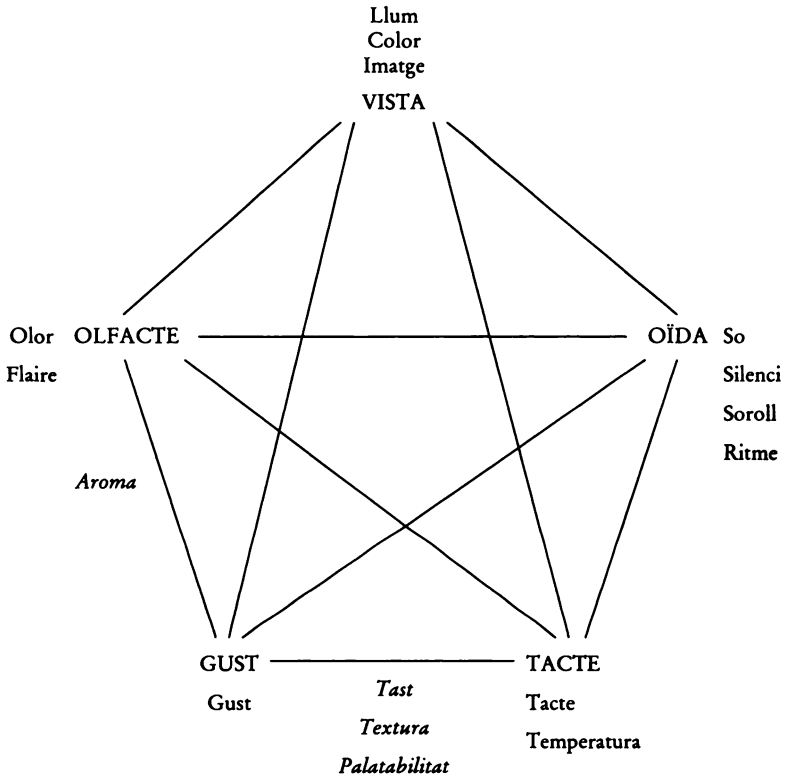


FIGURA 3. Sensacions associades als sentits.

Així, cal pensar a definir, si és possible, no ja unes unitats fonamentals a semblança del sistema mètric decimal, sinó, i per començar, quina «magnitud» cal valorar quan hom flaira l'olor d'un perfum, sent una música, tasta un vi d'agulla de l'Empordà, prova la textura d'un teixit o veu un cert to de color vermell.

També és important considerar com podem expressar les diferències de magnitud i de naturalesa de les sensacions. Sovint, aquesta dificultat s'ha solucionat fent referència a una magnitud física, com és el cas dels «sentits físics» abans esmentats, però el més freqüent és l'ús de termes vagues i relatius; així, parlem de «calent», «molt calent», «una mica calent», «temperat», etc., sense definir una frontera ni de lluny precisa que diferenciï aquests termes, i sabent, a

més, que aquestes sensacions poden variar de l'hivern a l'estiu, i de persona a persona.

L'estudi d'aquest sistema peculiar de mesura, d'aquestes escales intuïtives, ha estat abordat per la quimiometria i l'estadística dins l'àmbit que s'anomena «teoria del conjunts difusos», que constitueix un dels actuals camps d'estudi i recerca.

Una dificultat afegida la introdueix el fet de recórrer a termes que corresponen a sensacions diferents per tal de qualificar-ne una de concreta, com si admetés la possibilitat d'integrar, en una nova sensació, dues o més de rebudes per sentits diferents. Hom parla d'«una música suau», d'«uns colors calents» o «freds», d'una «olor verda», etc.

Un altre aspecte a tenir present és que l'instrument de mesura —l'home— és únic. Cada persona pot valorar de manera diferent una mateixa sensació, i definir els seus gustos i afeccions personals, que tampoc no són estàtics i constants, sinó que depenen de l'estat d'ànim en l'instant de rebre la sensació, de l'educació rebuda, etc.

Val a dir llavors que no cal amoïnar-s'hi gaire, atès que tota sensació serà una valoració subjectiva, única i potser irrepetible? Com es pot explicar, aleshores, el fet que hi hagi modes, valoracions coincidents compartides per un gran nombre de persones?

És aprofitant aquesta dificultat aparent que l'estadística i la quimiometria, respectant les sensibilitats personals, ofereixen la possibilitat de definir un nou instrument de mesura, que miren de fer menys subjectiu: el *grup d'assaig*, també anomenat *grup de degustació* o, en anglès, *panel*.

Segons quin sigui l'objectiu, aquest grup és format per experts (gurmets, perfumistes, tastavins, etc.), o bé per persones amb un mínim d'entrenament, que, de la manera més objectiva possible, valoren una sensació determinada i concreta.

Encara que d'una manera breu i resumida, i sense aprofundir en els detalls, tot seguit s'exposen les característiques o qualitats que hom ha definit per a avaluar les sensacions, sense recórrer, quan això és possible, a cap mesura instrumental, així com els fonaments que justifiquen l'ús del grup de degustació com a instrument representatiu de mesura.

## 4.2. LA MESURA DEL COLOR

---

Juntament amb el reconeixement d'imatges, el color és potser una de les sensacions més importants que ens procura el sentit de la vista.

Com a conseqüència de conèixer que l'origen d'aquesta sensació és el resultat de la interacció de la radiació electromagnètica (llum), de característiques definides (intensitat, longitud d'ona), amb la nostra retina, ha estat possible estudiar-la i mesurar-la amb mitjans físics i instrumentals.

L'estudi espectral ha permès de comprovar que la nostra retina és sensible només a la radiació electromagnètica en un interval estret de longitud d'ona, aproximadament des de 380 nm fins a 760 nm, que corresponen a les sensacions que anomenem *color violat* i *color vermell*, respectivament.

Qualsevol radiació dins aquest interval de longitud d'ona produeix a la retina la sensació de color que és identificat com un dels set colors espectrals simples o monocromàtics: vermell, ataronjat, groc, verd, blau, indi i violat, fet que hom constata experimentalment tot veient l'arc de Sant Martí o reproduint l'experiència feta per Newton l'any 1666, el qual féu incidir un feix de llum sobre un prisma òptic i en comprovà la dispersió.

D'altra banda, la retina pot detectar tant l'absència de llum (foscor) com l'absència de color (llum blanca o acromàtica). El color és també una qualitat, tant dels cossos transparents com dels opacs i dels fluids tèrbols, i els veiem segons les característiques de la llum que arriba a la retina un cop ha estat reflectida o no absorbida per ells.

D'aquí es desprèn fàcilment que el color d'un objecte depèn de les característiques de la llum que l'il·lumina; així, un cos de color verd a la llum blanca el veurem negre si és il·luminat amb llum vermella.

Això porta a considerar que els colors, com bé saben els pintors des de l'antiguitat, es poden combinar per tal d'obtenir nous colors de tonalitats diferents. Aquestes combinacions poden ser:

— Substractives, quan el nou color és el resultat de l'absorció o substracció de la llum dels colors inicials; així, el color resultant de la barreja magenta, groc i cian és el negre, o de la barreja groc i cian és el verd.

— Additives, quan el nou color és la suma dels colors de les llums inicials. Així, la projecció sobre una pantalla blanca d'una llum

vermella, una de verda i una de blava dona com a resultat una llum blanca. Són aquests els colors primaris de la llum (vermell, verd i blau [RGB]).

La mesura i l'especificació del color han seguit dues línies de plantejament, sovint complementàries i fins i tot simultànies: l'instrumental, fonamentada en el fenomen físic, i la psicològica, basada en l'efecte que produeix en la persona, en la sensació de color.

Un dels primers intents d'especificar els colors va consistir a aprofitar-ne la descripció alfanumèrica, i, un cop descrits en nombre suficient, a confeccionar un arxiu on restessin recollits els diferents colors per a una posterior consulta. Aquests arxius, coneguts per *atles* (Atlas Munsell, Color Index, etc.), poden contenir una gran varietat de criteris de descripció, des de la composició química d'un colorant fins a un conjunt de paraules descriptives de la sensació.

Per a aquesta darrera opció cal tenir present que, junt amb mots descriptius clars i precisos com *groc, verd, llimona*, etc., hom pot trobar qualificatius com *viu, encès, trist, apagat*, etc., que corresponen a altres tipus de sensacions, no necessàriament visuals, o també definicions complexes de colors com *color d'ala de mosca, de vi (blanc o negre?)*, *de gos com fuig, d'ala de corb, de merda d'oca*, etc., o també multiplicitats en la descripció com *color verd grogós pàl·lid i brut*.

Un dels avenços importants es produeix l'any 1853 quan Grassmann enuncia el que seran les bases de la colorimetria, que resumidament diuen que:

— L'ull pot detectar variacions o diferències de color degudes a canvis en tres qualitats: longitud d'ona dominant, lluminositat o brillantor i puresa.

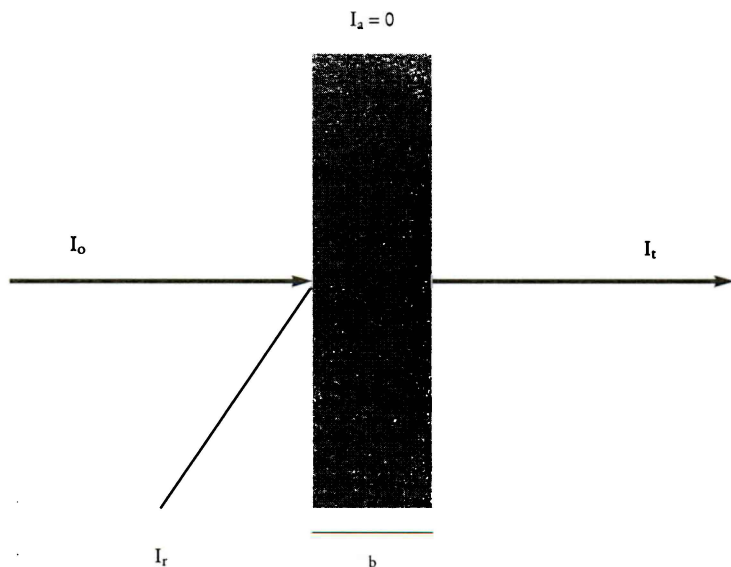
— Llums d'igual composició produeixen efectes iguals, sigui quin sigui el seu efecte.

— Variacions graduals en la composició d'una llum provoquen variacions graduals en la barreja de llums.

L'elaboració d'aquestes teories de Grassman va fer possible tant la colorimetria no instrumental (tubs Nessler) com la mesura instrumental del color per a cossos transparents (lleï de Lambert-Beer) i opacs (lleï de Kubelka-Munk) (figura 4).

Fent referència a l'espectre lluminós, un altre sistema emprat per a mesurar i especificar un color ha estat l'anomenat *triestímul*, proposat per la CIE l'any 1931.

## Del plaer dels sentits al plaer de les xifres



Llei de KUBELKA - MUNK:

$$R = I_r/I_0$$

Llei de LAMBERT - BEER:

$$A = -\log(I_t/I_0) = abc$$

FIGURA 4. Lleis de la colorimetria.

En aquest sistema, el color és representat per tres valors numèrics (coordinades) que corresponen a la integral de l'espectre en un marge de longituds d'ona. Aquesta integral és funció d'un factor de reflexió o de transmissió—segons si es tracta d'un cos opac o transparent—, de l'il·luminant i d'un factor de ponderació.

Com a il·luminant, la CIE en defineix tres, que corresponen a la llum produïda per un fil de tungstè a 2854 K (il·luminant A), el mateix amb un filtre líquid (dues cèl·lules de Davis-Gibson) a 4870 K (il·luminant B) i el mateix il·luminant però a 6740 K (il·luminant C).

Malgrat tots els seus avantatges, aquest sistema presenta dues dificultats importants. La primera és la dificultat d'imaginar un color a partir dels tres valors numèrics de les seves coordinades, i la segona és que la diferenciació visual és menor que la numèrica.



Més a l'abast ha estat l'anomenat *sistema de coordenades psicològiques*, sistema tridimensional on els colors es representen també a partir de tres coordenades (figura 5):

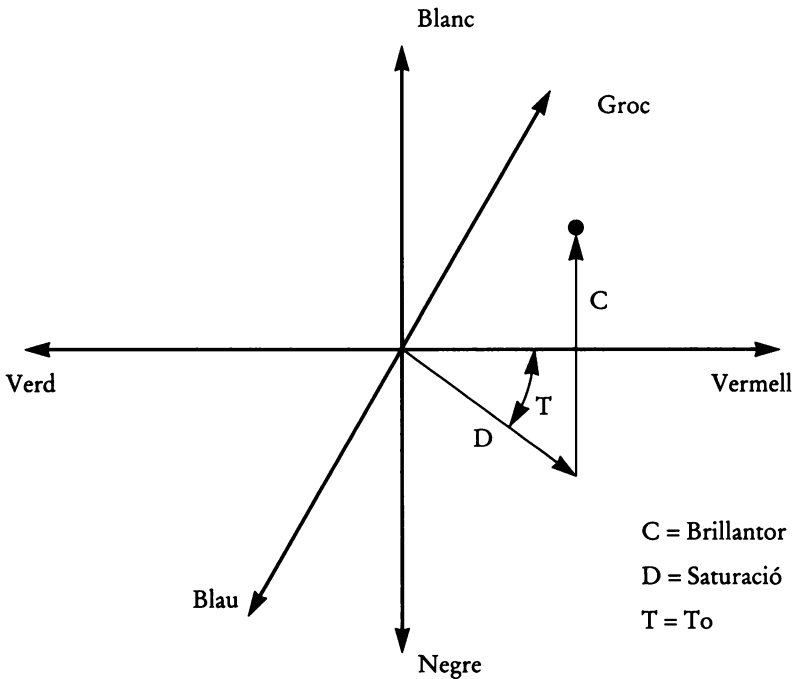


FIGURA 5. Coordenades tridimensionals del color.

— El to, o atribut que permet diferenciar el color groc del verd, del vermell, etc.

— La saturació, qualitat que permet diferenciar dos tons semblants.

— La brillantor o claredat, com a característica classificadora de la lluminositat.

Tot color pot ésser representat, doncs, en aquest espai tridimensional mitjançant les seves coordenades (to, saturació, brillantor).

El conjunt format pel to i la saturació rep el nom de *cromaticitat*, i mitjançant una brillantor (claredat) predefinida i una ponde-

Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

ració psicològica adient es pot construir l'anomenat *diagrama de cromaticitat uniforme* (uniform chromaticity scale), emprat amb molta freqüència en l'estudi del color, tant en recerca com en aplicacions industrials (figura 6).

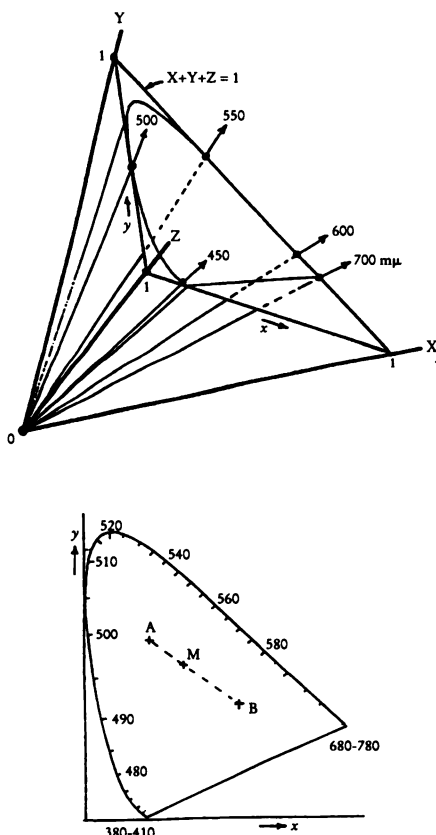


FIGURA 6. Diagrama de cromaticitat.

### 4.3. EL CLAVECÍ BEN TREMPAT

---

Juntament amb la vista i el tacte, l'oïda és un dels sentits anomenats *físics* per raó de la naturalesa de l'estímul que produeix la

sensació, en aquest cas, les pertorbacions que les ones sonores provoquen en el timpà.

Aquesta sensació pot provenir tant de l'àrea del llenguatge —la comunicació oral, les paraules— com de la música, que és com s'anomenen els sons harmònics—, o del soroll —si aquest so és in-harmònic. L'absència de so s'anomena *silenci*, i respon a la no detecció del so, no pas a l'absència d'ones.

L'estudi de les ones sonores ha estat un dels camps més desenvolupats de la física (acústica), i això explica que la mesura instrumental del so sigui avui relativament fàcil de realitzar.

Tanmateix, és possible d'explicar les sensacions sonores en termes de la física del moviment ondulatori i mesurar magnituds físiques tradicionals com la intensitat, freqüència, potència, etc., emprant unitats, múltiples i submúltiples propis d'un sistema convencional de mesura, definits acuradament i amb noms propis (Hz, kHz, MHz, dB, etc.).

Les característiques fonamentals de tota ona sonora —amplitud, freqüència fonamental i harmònics— permeten explicar i definir les tres propietats bàsiques de tot so: to, timbre i intensitat.

Hom anomena *to*, *elevació del to* o *tonalitat* la freqüència de la vibració fonamental o primer harmònic. La seva unitat de mesura és la unitat de freqüència, és a dir, l'herzt (Hz).

El marge de tons que l'oïda humana pot detectar cobreix, aproximadament, des de 15 Hz fins a 20.000 Hz, que corresponen respectivament als límits dels sons greus i dels sons aguts.

En el món de la música, i abans que es pogués mesurar la freqüència d'una ona, es va establir el sistema de notes i octaves, com una via per a mesurar el to.

Així, la primera octava que es defineix, la més greu, correspon, en termes actuals, a les freqüències següents: do (16 Hz), re (18 Hz), mi (20 Hz), fa (21,3 Hz), sol (24 Hz), la (26,6 Hz), si (30 Hz); les altres escales s'obtenen multiplicant per un nombre natural aquestes freqüències bàsiques.

Com a to patró internacional, hom defineix el d'un diapasó que vibra a 870 Hz, que correspon a un la.

Òbviament, aquest sistema correspon al definit en el món occidental, i triant altres espaiats de freqüències entre notes s'obté un altra gamma musical.

A més d'aquestes notes (freqüències) diguem-ne «bàsiques», es consideren també els semitons o tons intermedis entre dues notes,

que en nomenclatura musical corresponen al bemoll i al sostingut o diesi.

Existeixen dues possibles definicions dels semitons. Segons la primera, es considera una octava dividida en dotze semitons, i la freqüència s'obté multiplicant la de la nota corresponent per l'arrel dotzena de 2. Així, si partim d'un la a 435 Hz, la freqüència del la sostingut serà de 460,87 Hz.

L'altra possibilitat, emprada pels professionals de la música, considera que la diferència entre dos tons és formada per nou comes, un sostingut apuja cinc comes la nota inferior, i un bemoll abaixa cinc comes la nota superior. En conseqüència, segons aquesta definició, un la sostingut és més agut que el següent si bemoll.

Una segona característica del so és l'anomenada *timbre*, i correspon a la qualitat diferencial entre sons produïts per diferents instruments. Així, no és el mateix so un la d'un violí que el mateix la en una tenora o en una trompeta.

El timbre s'explica, en termes d'acústica, com el conjunt d'harmònics que acompanyen la freqüència fonamental. Òbviament, si no hi ha harmònics, el to i el timbre d'un so coincideixen.

En termes més simples, el timbre qualifica el so, bé per l'instrument que el produeix, bé per adjectius com *nasal*, *metàl·lic*, etc., i és també el responsable del que anomenem *color d'un so*, i així mateix de la *ressonància*.

La tercera característica d'un so és la seva *intensitat*, que és potser la més fàcil d'interpretar en termes físics, ja que correspon simplement a l'amplitud de la freqüència o, si es vol, a la potència del so. Musicalment, aquesta intensitat del so es representa amb els termes italians *pianissimo*, *piano*, *mezzoforte*, *forte*, *fortissimo*, etc., conceptes difusos amb fronteres qualitatives, subjectives i poc definides.

La combinació de sons elementals pot tenir lloc de dues maneres diferents, bé produint simultàniament el sons (*acord*), o bé fent-los sonar de manera seqüencial en el temps (*arpegi*, *melodia*, etc.).

Des d'un punt de vista científic, l'acord és explicable si hom el considera com la suma de sons elementals (tant de les freqüències elementals com dels seus harmònics); així, d'acord amb les lleis del moviment ondulatori, hom pot predir les característiques físiques d'un acord, encara que no sigui harmònic o agradable de sentir.

La confecció d'un arpegi o d'una melodia no és tan simple com és el cas d'un acord. Òbviament, comporta unes característiques especials que fan de la composició més elemental tot un art.

Dues característiques més a tenir presents són el *ritme* i el *tempo* d'una sèrie de sons, és a dir, característiques que apareixen quan combinem seqüencialment un conjunt de sons.

En termes musicals, el concepte de ritme va unit al compàs i a la durada de cada nota, i és sorprenent que el sistema de mesura emprat d'antuvi hagi estat un sistema de potències de dos (rodona, blanca, negra, corxera, semicorxera, fusa i semifusa), en lloc d'un sistema decimal tan propi en altres camps de mesura.

En el llenguatge, el ritme de les síl·labes, juntament amb la rima, dóna lloc a la poesia i a les diferents formes que pot presentar un poema. Hom parla llavors de la mètrica de les paraules, la mètrica d'un vers, etc.

Finalment, cal considerar també el *tempo* d'una composició de sons, és a dir, el nombre de sons fonamentals per unitat de temps. En notació musical, hom assigna una nota fonamental (*pulsació*) juntament amb el nombre de notes fonamentals per minut, i així es defineix la velocitat —el *tempo*— d'execució dels sons que formen la composició.

#### 4.4. A LES PALPENTES

---

Malgrat ésser el tacte el tercer sentit en què la sensació és produïda per un estímul físic, és també un dels sentits en què la interpretació i la mesura de les sensacions són menys sistematitzades, sobretot si es compara amb la resta de sentits físics, com ara la vista o l'oïda.

Tal vegada sigui explicable aquesta manca de sistematització si es tenen presents les connotacions especials d'aquest sentit.

En primer lloc, el tacte és un sentit que sovint empren conjuntament amb altres, de manera que les sensacions tàctils completen o complementen les rebudes pels altres sentits, i formen el que podríem anomenar una «sensació composta», que dificulta l'estudi de la sensació purament tàtil.

Potser solament aquelles persones mancades dels altres sentits, com és el cas dels cecs —l'exemple més pregon—, han sabut desenvolupar en tota la seva potencialitat el sentit del tacte. Per a la resta de persones, és un sentit secundari, i una bona prova de la man-

ca d'exercici conscient d'aquest sentit és la manca d'encert a l'hora d'interpretar sensacions purament tàctils, sense l'ajuda, per exemple, de la vista.

Una dificultat afegida per a l'estudi d'aquest sentit és la multiplicitat i diversitat de sensacions que es poden rebre per aquesta via.

Hom pot, per tacte, adonar-se de la consistència d'un cos (si és dur o tou, flexible o rígid), del seu pes (lleuger, pesant), de l'estat físic (sòlid, líquid), de la seva fluïdesa (viscositat), de la seva rugositat, de la seva forma, del seu volum, si és suau o raspós, etc. Si la sensació tàctil es complementa amb el sentit de l'equilibri, hom pot fer-ne la situació espacial (lluny, a prop, vertical, horitzontal, etc.).

Aquestes sensacions podrien, ni que fos d'una manera simplificada, relacionar-se amb la pressió que exercim quan toquem un cos i amb la resposta que rebem. L'estímul es produeix a les cèl·lules sensibles situades a la pell, i som capaços d'interpretar i mesurar tant la pressió com la fricció, etc.

També, però, podem sentir per tacte la temperatura d'un cos. Podem interpretar si un cos és calent, fred o temperat, conceptes relatius i difusos, ja que depenen tant del cos que toquem com de l'entorn i de l'instrument de mesura.

A una mateixa temperatura, un cos pot sentir-se calent a l'hivern, i fred, o si més no fresc, a l'estiu; si el tacte va acompanyat de la visió del cos, tindrem tendència a considerar més calent un objecte vermell que un de blau, un de fusta que un de metàl·lic, etc.

En el cas del tacte, l'instrument de mesura no resta com un simple instrument passiu, com actuen la retina o el timpà, per exemple, sinó que pot interaccionar amb el cos objecte de mesura.

Per moltes vegades que mirem una tovallola de ris de color verd, el seu color verd no canviarà; ara bé, la seva textura, la seva suavitat anirà modificant-se a mesura que en fem ús. La suor, el greix, la humitat, la pols, que dipositem en el moment de tocar la tovallola van modificant les seves propietats tàctils i, per tant, la sensació produïda.

A més, el sentit del tacte no és tan localitzat com la vista i l'oïda, sinó que és estès per tot el cos de manera no uniforme, és a dir, amb diferents llindars de percepció, amb diferent sensibilitat enfront dels estímuls.

Com podem definir, en aquestes circumstàncies, una magnitud i unes escales de mesura? Certament, és una tasca difícil que sovint se soluciona emprant un sistema de comparació amb uns «patrons» preparats per a això o bé memoritzats.

Pot semblar que el tacte sigui un sentit «menor», secundari, difícil de sistematitzar i poc de fiar. Malgrat totes aquestes característiques poc encoratjadores, tots el valorem quan, per accident, ens manca, i la nostra salut ha estat, tard o d'hora, judicada per una interpretació tàctil, el tacte que en medicina hom segueix emprant com una valuosa eina de diagnosi.

#### 4.5. EL SECRET DEL GURMET

---

El sentit del gust és localitzat a la cavitat bucal, essencialment a la llengua, i respon als estímuls provocats sobre les papil·les gustatives per algunes molècules de la substància tastada.

El fet que la sensació produïda, el gust d'una substància, sigui una conseqüència de la interacció amb les papil·les de certes molècules fa que sigui, juntament amb l'olfacte, un dels sentits anomenats *químics*.

L'estudi de com es produeix aquesta interacció ha donat lloc a diverses teories, totes elles incompletes, que fan d'aquests dos sentits els més difícils de sistematitzar, o si més no, són els que tenen una interpretació menys estructurada si hom els compara amb els sentits físics.

Així, entre d'altres, hom ha donat l'explicació de la interacció com un efecte que es produeix per encaix entre la molècula i la papil·la, és a dir, una interpretació estèrica.

Només certes molècules, amb una forma i un volum que encaixin en les papil·les podrien, segons aquesta interpretació, produir la sensació de gust, i és immediat pensar en l'existència de papil·les especialitzades que responen a un cert tipus de molècules i, per tant, produeixen una sensació específica.

Malgrat que aquest punt es confirmi, i a la llengua hi hagi zones sensibles a un determinat gust majoritàriament, aquesta teoria no explicaria per què molècules totalment diferents produeixen la mateixa sensació gustativa, com és el cas del sucre i els edulcorants artificials (sacarina, monoglicirricinats, ciclamats, etc.).

Hom pensa tot seguit en una explicació fonamentada en la distribució de càrregues electròniques a la molècula, fet que implica l'existència d'un certs patrons electrònics de gust, només reconeixibles per un determinat tipus de cèl·lules.

La manca d'una explicació tan contundent com les de què dis-

posem per a la vista o l'oïda, no ha dificultat, però, poder definir unes sensacions bàsiques, si més no de referència, que són: el gust àcid, que correspon al gust d'una solució diluïda d'àcid acètic; el gust amarg, o gust d'una solució diluïda de clorur de potassi; el gust dolç, no cal dir que serà el d'una solució diluïda de sucre, i el gust salat, que correspon al d'una solució de clorur de sodi. Hi ha qui també considera com a gust bàsic que s'ha d'afegir als quatre fonamentals el gust metàl·lic o gust (?) d'un metall.

Aquesta definició de les quatre o cinc sensacions gustatives bàsiques sembla, però, ésser molt lluny de la realitat que cada dia experimentem. I és que no sembla gens fàcil definir, només en funció d'aquestes sensacions bàsiques, el gust d'una costella a la brasa, d'un rovelló, d'un vi blanc d'Alella o d'un bon xampany del Penedès.

Aquesta dificultat neix del fet que el gust és un sentit que sovint emprem conjuntament amb els altres sentits. Així, parlem del tast, la textura o la palatabilitat quan volem expressar la sensació produïda conjuntament pel gust i el tacte (un tall tendre, melós, eixarreit, etc.). No valorem exactament pel mateix una costella a la brasa o un rovelló a la llosa ben calents que uns de malauradament freds.

Parlem de l'aroma (allò que en anglès hom diu *flavour*), quan unim al gust la sensació produïda per l'olfacte en detectar l'olor per la cavitat nasal, aroma que pot arribar a ésser totalment diferent del que sentim per inspiració a través dels conductes nasals.

Fins i tot l'oïda pot unir-se a una sensació de gust. El so cruixent o no d'una patata fregida, o una galeta, és un avís de quina serà la sensació de textura posterior.

L'educació, juntament amb l'entrenament per tal de sentir i interpretar aquest conjunt de sensacions, és una característica pròpia d'un gurmet. Aquest ampli ventall de sensacions proporciona al sentit del gust una connotació de plaer, més enllà de la simple funció de subsistència o de relació social.

### 4.6. L'ENCÍS DEL PERFUM

---

Juntament amb el gust, l'olfacte és un sentit químic, ja que la sensació d'olor és produïda per la interacció de molècules volàtils amb les cèl·lules que formen la pituitària.



Les teories que s'han elaborat a fi d'explicar la sensació d'olor han seguit els mateixos trets que les relatives al gust, i, com aquestes, resulten també incompletes.

Una característica especial de l'olor és que les molècules responsables de l'interacció han de ser volàtils, és a dir, han de poder arribar a la pituitària.

La diferent «velocitat» amb què aquestes molècules arriben i produeixen la sensació fa que sigui possible de diferenciar en tota olor, especialment en el cas del perfum, tres caràcters ben definits.

Així, hom parla de *cap* d'un perfum com la sensació primera que aquest perfum provoca, i que respon a la interacció de les molècules més volàtils que constitueixen el perfum. Aquesta sensació és la responsable del caràcter fresc d'una olor, i acostuma a desaparèixer en un temps no gaire llarg.

Un segon caràcter és el *cos* o la *base* del perfum, que correspon a la sensació que resta un cop ha desaparegut el cap. Hom pot considerar aquest cos com la veritable olor del perfum, encara que no hi hagi una frontera precisa que estableixi quan es passa de sentir una sensació de cap a una sensació de base.

El tercer caràcter és la *cua* del perfum, la sensació produïda per les molècules menys volàtils, que són detectades un cop ha desaparegut ja el cos de l'olor, i és el que fa que hom qualifiqui una olor com a fixa o càlida.

Òbviament, el conjunt d'aquestes tres característiques formen la flaire o l'olor pròpia d'un perfum, per bé que generalment siguin diferents, ja que responen a la interacció de molècules diferents, de substàncies químiques diferents.

Val a dir en aquest punt que una essència bàsica, un oli essencial de farigola, com a exemple, pot estar formada fàcilment per més d'un centenar de composts químics diferents, en unes proporcions característiques, i que un perfum o una olor generalment és format per la mescla de diferents olis essencials en proporcions també diferents.

Les possibilitats, doncs, de combinació i de sensacions que hom pot arribar a obtenir són pràcticament infinites, i com a conseqüència, la dificultat a l'hora de caracteritzar sensorialment una olor resulta extraordinària.

L'art de saber confeccionar una olor predefinida, l'art de saber combinar acuradament mescles d'olis essencials (d'altra banda, productes generalment naturals i, per tant, de composició no estrict-

TAULA 1  
*Descriptors semàntics del gust i l'olor més emprats*

---

Àcid	Farratge	Molsa d'alzina
Afruitat	Fenol	Oliós
Agre	Fermentat	Opopònac
Albercoc	Flor de taronger	Oriental
Aldehídic	Floral	Pa
Algues	Flors exòtiques	Pebre
Aliaci	Fongs	Pell de poma
Almesc	Fonoll	Pera
Ambre	Formatge	Petitgrain
Ametlla	Fronda	Pi
Ametlla amargant	Fullam	Picant
Animal	Fulles de violeta	Pinya tropical
Anís	Fumat	Plàtan
Arç blanc	Fusta	Pols
Arrels	Gardènia	Préssec
Avellana	Gasós	Pruna
Balsàmic	Gerani	Químic
Bergamota	Gerd	Quinona
Bodega	Gespa	Quitrà
Bolet	Gessamí	Rave
Cacau	Gla	Raïm
Cafè	Greix	Ranci
Càmfora	Heliotropi	Rosa
Caramel	Herbaci	Rom
Ceba	Hibisc de mesc	Sàlvia
Cera	Ilang-Ilang	Senet de l'Índia
Cinàmic	Jacint	Sofre
Cirera	Lila	Tabac
Cítric	Lliri	Taronja
Coco	Lliri de Florència	Te
Cogombre	Maduixa	Terra
Col	Mandarina	Vainilla
Conyac	Medicinal	Vegetal
Cremat	Mel	Verd
Cremós	Menta	Vi
Cuir	Metàl·lic	Violeta
Cumarina	Mimosa	
Escorça	Molsa	

---

tament constant), és l'art del perfumista, ofici que hom aprèn experimentalment i que requereix unes qualitats, olfactives, una sensibilitat especial.

Aquesta complexitat fa també que el llenguatge emprat a l'hora de verbalitzar les característiques d'una olor sigui molt difús, es complementi amb altres sensacions (hom parla de notes verdes, tons afruitats, etc.) i que no s'hagi arribat a establir un conjunt d'olors de referència, com ha estat possible per a altres sentits.

Hom fa servir paraules, anomenades *descriptors*, per tal de donar un reflex de la sensació. Aquests descriptors han estat recopilats (Arctander) i constitueixen una guia per a la definició semàntica d'una olor.

A tall d'exemple, i com a mostra de la seva diversitat, a la taula 1 es resumeixen els cent vint-i-un descriptors més emprats.

#### 4.7. UN INSTRUMENT DE MESURA FET DE PERSONES

Quan hom prova de fer una mesura sensorial, principalment relacionada amb el sentit del gust o de l'olfacte (a voltes també amb el tacte), que reflecteixi totes les característiques peculiars de cada sentit i les connotacions subjectives de les persones que experimenten la sensació, hom fa servir el grup de degustació o, emprant el terme anglès popularitzat, el *panel* de prova.

L'instrument de mesura és, doncs, format per un grup de persones, que poden ésser expertes o no, les quals, enfront d'un mateix estímul sensorial, emeten un judici concret i específic.

El fet que les persones que formen el grup siguin expertes o no depèn dels objectius que es pretenguin assolir amb l'assaig. Un grup d'experts pot emetre un judici més «qualificat», molt més precís, i valorar característiques sensorials pròpies de qui té una sensibilitat més desenvolupada, encara que això no sigui representatiu del que la majoria de les persones poden expressar.

Si l'objectiu és, però, obtenir una opinió representativa de la majoria, aleshores el grup serà format per persones no expertes, per bé que amb un mínim d'entrenament en el tipus de prova que es realitza.

Malgrat que l'operació de demanar un judici pugui semblar molt simple, el fet de voler garantir una objectivitat fa que calgui prendre certes precaucions en tot el procés. Així, cal garantir la inexistència de factors externs que puguin condicionar la resposta, tant de manera conscient (prejudicis, opinions externes, etc.) com inconscient (redacció del qüestionari, ordre de presentació i retolació de les mostres, condicionament del lloc d'assaig, etc.).

Tanmateix, cal garantir la constància en la percepció de la sensació provada. És necessari estudiar com es pot tornar el sentit exercitat a la seva situació de repòs per tal de poder efectuar, si cal, repeticions de la degustació partint d'estats sensorials el més semblants possible entre ells (ventilació de la sala, aigua per glopejar, rentat de mans, etc.).

Els tipus de proves més emprades per un grup de degustació poden classificar-se en qualitatives o de detecció i quantitatives o de puntuació.

En una prova de puntuació hom presenta a cada persona un seguit de mostres diferents, per la composició o per la naturalesa, i es demana una ordenació o una puntuació en funció de la intensitat de la sensació que produeixen, per tal de poder concloure si existeixen diferències significatives entre les mostres.

Evidentment, cal tenir molta cura a l'hora de definir exactament quina és la sensació que s'ha de valorar, així com l'escala de puntuació o d'ordenació (límits, intervals, etc.). Molts cops, dins la realització de la prova s'inclou una mostra de referència físicament present, a la qual es pot recórrer en cas necessari.

El tractament estadístic de les respostes permet d'obtenir un valor o una conclusió representatiu de l'opinió del grup. Per a aquest tractament, existeixen diferents tipus de proves estadístiques que depenen del tipus de resposta demanada. Generalment es tracta de proves no paramètriques, d'ordenació; la més emprada de totes és l'anomenada *prova de Kramer*.

Finalment, les proves qualitatives pretenen detectar diferències entre mostres. La prova més comuna és l'anomenada *prova triangular*, que consisteix a presentar tres mostres, dues d'iguals i una de diferent, i demanar quina és la diferent.

Aquesta és una situació típica d'aplicació de la distribució binomial, amb una probabilitat elemental d'encert aleatori igual a  $1/3$ , i és possible de calcular la probabilitat que es produxi un nombre determinat d'encerts purament a l'atzar per al conjunt del grup de degustació.

Hom considerarà una diferenciació significativa quan es produxi un nombre d'encerts que seria poc probable de donar-se per casualitat (a l'atzar). Així, en un grup de deu persones, la probabilitat que, per casualitat, es produixin deu encerts és de 0,000017, és a dir, que, si s'han produït, només hi ha una possibilitat de disset cops entre un milió que hagi estat a l'atzar, i hom conclourà que existeix una diferència significativa entre les mostres.

---

## 5. L'ART DEL MESURAMENT: EXACTITUD I PRECISIÓ DE LES MESURES

---

Enric Casassas i Simó

Si l'experimentador que ha d'obtenir la mesura d'una propietat d'un sistema fa el mesurament repetidament emprant sempre la mateixa mostra, obté cada vegada resultats que difereixen entre ells, encara que hagi mirat de treballar amb la màxima cura segons les regles del millor art i en condicions inalterades tot al llarg dels mesuraments. Si les mesures s'obtenen després de sotmetre la mostra a una sèrie d'operacions químiques o físiques diverses (molturació, disgregació, insolubilització àcida, precipitació, filtració, rentatge, dessecació, etc.), les diferències entre les mesures obtingudes poden arribar a ésser de consideració; si s'obtenen directament en una sola operació per lectura de la posició d'una agulla indicadora damunt d'una escala graduada, o de la posició del menisc d'un líquid damunt de l'escala, o per lectura de la posició del traç de la ploma d'un aparell enregistrator sobre el paper mil·limetrat de l'enregistrament, les diferències entre mesures poden reduir-se a les de la darrera xifra significativa, la que correspon a una fracció de divisió de l'escala, interpolada a ull. Si s'ha treballat amb prou cura, cap d'aquestes diferències pot ésser assignada a cap causa concreta; podríem dir que s'originen per l'acció simultània d'aquella infinitud de causes concurrents desconegudes que coneixem amb el nom tan senzill d'*atzar*. Generalment, l'experimentador calcula la mitjana aritmètica de tots els valors numèrics obtinguts en els mesuraments, i són les diferències entre els valors obtinguts i la seva mitjana, diferències que denomina *errors aleatoris de mesura*, allò que sotmet a tractament. En relació amb aquests errors aleatoris es poden fer dues hipòtesis que són tan lògiques que sembla que haurien d'estar fora de tota discussió (encara que, com veurem després, no ho es-

tan), i que són la base del tractament que en féu C. F. Gauss per al cas de disposar d'un nombre de mesures molt gran, diguem d'un nombre que tendeix a infinit: *a*) les diferències positives i les negatives del mateix valor absolut són igualment probables; *b*) les diferències grans són menys probables que les petites. La hipòtesi *a* ens diu, doncs, que en calcular la mitjana d'un nombre prou gran de mesures, les diferències individuals entre elles s'anul·laran i la mitjana resultarà exempta d'aquests errors aleatoris. Per tant, des d'aquest punt de vista, serà bo, sempre que s'hagi de fer un mesurament, de fer-lo repetidament un nombre gran de vegades i de donar-ne com a resultat la mitjana aritmètica. Veurem més endavant de quina manera s'ha de tractar el cas en què no s'ha realitzat un nombre prou gran de mesuraments.

Pot ocórrer que la mitjana obtinguda d'un nombre molt gran de mesuraments repetits coincideixi amb el valor real de la magnitud que hom mesura, o que no hi coincideixi, cas que, en principi, és el més freqüent. La diferència entre aquest valor real i la mitjana aritmètica de les mesures rep el nom d'*error determinat*; és un error assignable a causes concretes que si no coneixem hem de trobar, per tal de fer tots els possibles a fi d'eliminar-les. Cada mesura individual aïllada conté aquest error determinat en addició als errors indeterminats o aleatoris comentats abans; així, la diferència entre cada mesura aïllada i el valor real dóna un «error total» que és la suma de l'error determinat i un d'aleatori. De quina manera podrem donar per conegut el valor real (que és precisament la incògnita objecte del mesurament) per tal de sotmetre a tractament els errors determinats és un tema que ocuparà part del capítol present.

Un procediment d'anàlisi, aplicat a una mostra donada un nombre *n* de vegades, en què *n* és un nombre no gaire gran, dóna una col·lecció de resultats la mitjana aritmètica dels quals difereix del valor real en una quantitat, el *biaix del procediment*. Si parts alíquotes de la mateixa mostra són analitzades pel mateix procediment, també *n* vegades, a cadascun dels laboratoris diferents d'un conjunt cooperant, tots ells de competència contrastada, obtenim una dispersió diferent dels resultats individuals de cada laboratori i també una mitjana diferent a cada laboratori. Aquesta darrera difereix del valor real en una quantitat que designarem *biaix del laboratori*.

Podem introduir ara dos conceptes bàsics que defineixen la qualitat d'una mesura: l'*exactitud* i la *precisió*. Aquesta darrera és

donada per un paràmetre que expressa la dispersió dels resultats individuals al voltant del seu valor mitjà. Si admetem que les diferències entre els resultats individuals i la seva mitjana, o sigui, els errors aleatoris, es presenten d'acord amb la llei de distribució normal de Gauss, el paràmetre que hom haurà d'adoptar per a expressar la dispersió dels resultats és la seva desviació quadràtica mitjana. Aquí es produeix l'anomalia semàntica que la precisió és més gran com més petit és el valor numèric del paràmetre que expressa la dispersió de les mesures individuals. Si s'han obtingut diverses mitjanes, per exemple  $n$ , a partir de  $n$  grups iguals de mesures individuals, hom troba que els valors de les mitjanes també es distribueixen segons la llei de la distribució normal, però, lògicament, la seva precisió és superior a la de les mesures individuals. Si la desviació quadràtica mitjana d'aquestes és  $s$ , la de les mitjanes és  $s/\sqrt{n}$ .

La distribució normal correspon a una «població» que conté un nombre de mesures individuals que tendeix a infinit. Amb aquesta població definim un valor veritable de la mitjana aritmètica,  $\mu$ , i un valor veritable de la precisió, la desviació quadràtica mitjana,  $\sigma$ . Si només disposem d'un nombre finit  $n$  de resultats, només podrem aconseguir disposar d'estimacions d'aquells paràmetres,  $\bar{x}$  per a la mitjana i  $s = \sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1)}$  per a la dispersió.

Si en lloc de treballar directament amb els nombres obtinguts com a resultat dels mesuraments,  $x_i$ , restem de cadascun d'ells el seu valor mitjà,  $x_i - \bar{x}$ , obtindrem els valors dels errors aleatoris, els quals es distribueixen normalment, amb la mateixa desviació quadràtica, al voltant del valor central zero. Si volem representar gràficament la funció de distribució d'aquests errors, els prendrem en abscisses, mentre que prendrem en ordenades la probabilitat d'obtenir cada valor particular de l'error, o, el que és el mateix, la seva freqüència de presentació. Els errors aleatoris i llur desviació quadràtica tenen les mateixes dimensions que la magnitud que ha estat objecte de mesura. Si volem «normalitzar» la corba de distribució i fer-la independent de les dimensions de qualsevol unitat de mesura, dividim cada error per la desviació quadràtica de la població,  $(x_i - \bar{x})/s = z$ , i és aquesta variable  $z$  la que prenem ara en abscisses. Aleshores una mateixa corba ens serveix per a representar tots els sistemes de nombres que es distribueixen normalment, i és a partir d'aquesta funció normalitzada que són calculats els valors de probabilitat que donen les taules (i que es podrien avaluar a par-

tir de l'àrea sota la corba), siguin els de la probabilitat global de trobar un error entre zero i el valor  $z_i$ , i aleshores tindrem les taules «d'un sol costat», siguin els de la probabilitat de trobar-lo entre  $-z_i$  i  $+z_i$ , i aleshores tindrem les taules «de dos costats».

En lloc d'expressar la precisió d'un grup finit de  $n$  resultats mitjançant la seva desviació quadràtica mitjana, ha esdevingut familiar entre els químics analistes expressar-la mitjançant els *interval·ls de confiança* corresponents. Un interval de confiança, enclòs entre dos extrems donats per dos valors particulars de l'error, simètrics a banda i banda de la mitjana, se sol expressar pel producte de la desviació quadràtica (o de l'estimació d'aquesta calculada a partir d'un nombre  $n$  petit de resultats) per un factor  $k$  que correspon a un cert nivell de confiança o de probabilitat. Aquest nivell de probabilitat es fixa arbitràriament, segons convingui, i correspon a la probabilitat que un valor concret de l'error d'una mesura aïllada caigui dins de l'interval de confiança fixat. Com més alta es vol que sigui la probabilitat, més ample resulta l'interval que s'ha de prendre (o sigui, més gran ha d'ésser  $k$ ); com més petit és el nombre de mesuraments que han participat en el càlcul de la mitjana i de la desviació estàndard, més insegures són llurs estimacions i, en conseqüència, també ha de resultar més ample l'interval necessari per tal d'assegurar el nivell de probabilitat establert. Aquestes consideracions, que determinen el valor del factor  $k$ , són contingudes en la distribució de l'anomenada  $t$  de Student, els valors de la qual es troben tabulats en funció dels dos paràmetres, el nivell de probabilitat i el nombre de mesuraments implicats. D'aquesta manera, es podran donar els resultats d'una anàlisi expressant-ne un interval de confiança o interval de tolerància estadística,  $\bar{x} \pm ks$ , dins del qual existeix una probabilitat  $P$  prefixada (per exemple, una probabilitat d'un 95 %, és a dir, de 19 casos favorables davant 20 casos totals), sigui continguda una fracció donada dels resultats (per exemple, el 90 %).

Si la distribució de la població dels resultats d'un procés de mesurament és del tipus «normal» o «gaussià», l'interval  $\mu \pm \sigma$  inclou aproximadament 2/3 dels resultats, l'interval  $\mu \pm 2\sigma$  n'inclou aproximadament el 95 %, i l'interval  $\mu \pm 3\sigma$ , el 99,7 %. Quan  $\mu$  i  $\sigma$  són substituïts, respectivament, per llurs estimacions  $x$  i  $s$ , corresponents a una mostra amb un nombre finit de dades, per tal d'enclore dins els intervals  $\bar{x} \pm ks$  les fraccions de resultats indicades, és a dir, els 2/3, el 95 % i el 99,7 %,  $k$  ha de prendre valors més



grans que els donats abans, com hem dit, i més grans com més petita sigui la mostra, és a dir, com més petit sigui el nombre de resultats sotmesos a tractament. Com que  $\bar{x}$  i  $s$  són variables aleatòries que es distribueixen normalment,  $k$  és també una variable aleatòria amb distribució normal.

Fins i tot quan es fa servir un procés de mesurament molt precís i exacte, no existeix cap garantia que el resultat obtingut sigui del mateix ordre de qualitat. L'analista pot haver comès equivocacions o disbarats, pot haver treballat amb poca cura o es pot haver errat en els càlculs. Aquí entra en joc un segon element: a més d'un procés (o procediment o mètode analític), cal també disposar d'un programa de *control de qualitat* per a aplicar-lo al procés de mesurament. La nostra fe en un resultat analític depèn tant del *procediment* com de la *integritat* i la *vigilància del laboratori analític* en dur a terme els detalls del procediment. En resum, els resultats analítics seran bons si procedeixen alhora de procediments analítics bons i de procediments adequats de control de qualitat del laboratori.

En temps ja dépassats, el químic analític rebia una formació experimental molt rigorosa i aprofundida; treballava normalment aplicant estrictament totes les regles de l'art; el món científic a qui es dirigia acceptava els seus resultats a partir del criteri general d'admetre com a veritats les afirmacions i dades contingudes als articles científics, perquè aquestes podien ésser reproduïdes experimentalment per qualsevol altre científic que seguís les instruccions donades a la publicació. Però la química analítica ha canviat de caràcter i, tot i conservar les seves finalitats anteriors, ha esdevingut també un servei públic; els laboratoris d'anàlisi s'han multiplicat i els resultats que s'hi produeixen poden arribar a tenir repercussions públiques de certa transcendència. Simultàniament, la formació de la gernació d'analistes actuals també ha canviat: la generalització de les tècniques instrumentals de mesurament ha estat causa que en els laboratoris universitaris, per a poder ensenyar l'ús dels instruments, es posi més èmfasi en els procediments estrictes de determinació a partir de solucions preparades que en els procediments d'anàlisi complets, a partir de mostres sòlides complexes que exigeixen disgregacions o separacions laborioses. La tècnica de treball dels analistes d'avui no sol ésser ja la dels d'abans, i la societat receptora de llurs resultats ha perdut en gran part la confiança que els tenia. Aquests dos factors, la transcendència social i

econòmica dels resultats i la manca de fe en el treball individual dels laboratoris, han fet néixer tot un conjunt de tècniques i doctrines que designem amb noms com *control de qualitat*, *validació analítica* (vegeu el treball de Rius en un altre volum d'aquesta mateixa col·lecció), *assegurament de la qualitat* i altres, que constitueixen ara un capítol nou que s'ha afegit a la disciplina universitària de la química analítica, necessari si es vol creure així, però que ha resultat en detriment d'altres parts que estaven més orientades a la formació pròpiament química de l'analista.

Entre els factors que solen afectar la qualitat dels resultats analítics, els més comuns o els més importants poden derivar de causes relacionades amb:

a) La concentració de l'analit. Cada mètode analític és aplicable entre uns límits definits de concentració. Les característiques del mètode (la seva precisió, la seva exactitud, també la seva sensibilitat) poden dependre de la concentració de l'analit. Per tant, és insuficient o erroni avaluar un mètode només a una concentració «típica»; cal fer l'avaluació a diverses concentracions d'analit diferents (quatre o més), ben espaiades entre els límits extrems d'aplicabilitat del mètode.

b) El calibratge previ de la instrumentació. A quants «punts» cal fer el calibratge?, amb quina freqüència cal repetir-lo?, quantes rèpliques de la lectura cal fer a cada punt del calibratge? Cal aplicar criteris estadístics i d'altres criteris (que seran comentats en aquest capítol) per a respondre aquestes preguntes.

c) Els detalls amb què és descrit el procediment de treball. Haurien d'ésser descrits amb el màxim detall en un document oficial o semioficial (un estàndard ASTM, o un estàndard ISO, o un altre); aquesta descripció constitueix un «protocol» al qual l'analista ha d'adherir-se exactament. Així i tot, els resultats seran afectats d'un «error experimental».

d) Els errors experimentals i llur dispersió difereixen quan l'anàlisi es fa en diferents laboratoris i, fins i tot, quan en un mateix laboratori es fa en dies o en sessions diferents, malgrat que a tot arreu s'adhereixen sempre a un mateix protocol. Aquestes diferències poden ésser degudes a la indefinició d'algunes instruccions del protocol, o a la laxitud dels marges de tolerància que aquest accepta per a determinades variables. La precisió d'un procés de mesurament s'haurà d'estudiar, doncs, en tres grups de condicions: a) dintre del laboratori i formant part de la mateixa sessió de tre-

ball, *b*) dintre del laboratori, en diferents sessions i *c*) en laboratoris diferents. Aquest és l'objecte dels estudis interlaboratoris, el disseny i l'anàlisi dels quals són problemes estadístics o quimiomètrics importants.

## 5.1. ESTUDIS INTERLABORATORIS. MODELS MATEMÀTICS

---

Per a avaluar correctament un procés analític de mesurament cal procedir necessàriament a estudis interlaboratoris. En un estudi d'aquests apareixen diverses poblacions de resultats que són poblacions estadísticament diferents, encara que més o menys fortament interconnectades. Per exemple, si es distribueixen mostres de diverses concentracions entre diversos laboratoris, els quals mesuren cada mostra per duplicat (o fan més replicacions) en dos dies (o en més dies) diferents, no es pot dir de cap manera que s'obté *una* població de resultats, ni una població per a cada una de les mostres diferents. Cal formular un bon model matemàtic per a tractar aquest problema, per a reduir el nombre de poblacions a considerar, i cal especificar els paràmetres que cal calcular per a cada població. Una descripció de tot això es troba en diversos textos, particularment en els de Mandel, però és en normes d'entitats oficials productores d'estàndards (per exemple, l'ISO), on el tema pot ésser seguit amb tot detall. Aquí en donarem només les línies essencials.

En un estudi interlaboratoris, el model matemàtic s'estableix a partir de la gràfica de les concentracions trobades per cada laboratori per a les diferents mostres, representades en funció dels valors veritables de les concentracions (o dels valors de les mitjanes per a cada mostra, si els continguts veritables no són coneguts). Aquesta gràfica hauria d'ésser una recta de pendent unitat que passés per l'origen de coordenades, i els punts representatius dels resultats individuals haurien de caure exactament sobre la recta. La presència d'errors determinats constants fa diferent de zero l'ordenada a l'origen; la d'errors determinats proporcionals fa el pendent diferent de la unitat. La presència d'errors accidentals o aleatoris dispersa els punts experimentals al voltant de la recta teòrica; com més petita és aquesta dispersió, més gran és la precisió de l'anàlisi; però aquesta afirmació s'ha de sotmetre a consideració. Part de la dis-

persió d'aquests punts es pot atribuir a la mateixa causa de variabilitat que fa que els mesuraments duplicats (fets per un mateix laboratori en una mateixa sessió sobre una mateixa mostra) difereixin entre ells; aquesta part rep el nom d'*error de replicació* o *variabilitat èpsilon*,  $\epsilon$ . Però una altra part d'aquella dispersió procedeix d'un cert nombre de causes diferents i variables (i en principi desconegudes i incontrolables): falles en el calibratge dels instruments de mesura, desviacions de la linealitat de les respostes d'aquests instruments o deriva de la posició del zero, efectes de substàncies interferents o de propietats que difereixen d'una mostra a l'altra, errors de dilució si les mostres són obtingudes per dilució d'una solució mare. Es dóna el nom de *variabilitat lambda*,  $\lambda$ , a la suma total de tots aquests efectes. La variabilitat  $\lambda$  és *irreductible*; no pot ésser disminuïda més que canviant de procediment analític, sigui canviant d'instrumentació, canviant de procés o canviant la preparació de les mostres.

Un resultat analític  $y$  obtingut un dia per un dels laboratoris implicats a partir d'una de les mostres s'expressarà de la manera següent:

$$y = \alpha + \beta C + \lambda + \epsilon,$$

on  $C$  és la concentració de la mostra considerada, o la mitjana de les dades corresponents. Dels dos primers sumands d'aquesta fórmula se'n dedueix l'error sistemàtic; la suma del tercer i quart sumands expressa l'error aleatori.

Hom estudia els errors sistemàtics entre laboratoris analitzant la variància de  $\alpha$ , i els errors sistemàtics entre dies analitzant la de  $\beta$ ; els errors aleatoris són expressats per les variàncies de  $\lambda$  i  $\epsilon$ , expressades conjuntament per la dispersió  $s$  dels punts experimentals al voltant de la recta esmentada abans. Hom pot calcular els diferents components de la variància deguts a les diferents causes de variabilitat, i això a cadascun dels diferents nivells de concentració d'analit contingut a les mostres analitzades. Com a regla general, és d'esperar que els procediments analítics presentin una variància (o una desviació estàndard) variable segons els diferents nivells de concentració de la mostra: el conjunt de resultats és, doncs, *heteroscedàstic*.

La variabilitat de laboratori a laboratori permet de calcular l'interval de variació dels resultats individuals per a una probabilitat acceptada. Això rep el nom de *reproductibilitat*. D'altra banda,

la variabilitat que afecta només els resultats obtinguts dins d'un laboratori (en un grup de condicions ben definit) rep el nom de *repetibilitat*. Aquests termes, recomanats per a expressar la precisió d'un mètode sotmès a un estudi interlaboratori, venen donats en funció de les variàncies ja calculades per les expressions:

$$\text{repetibilitat} = 1,96 \sqrt{2 \sigma_{\epsilon}^2 / m}$$

$$\text{reproductibilitat} = 1,96 \sqrt{2 [(\sigma_{\epsilon}^2 / m) + \sigma_{\lambda}^2 + \sigma_L^2]},$$

on  $m$  és el nombre de determinacions repetides que ha servit per a calcular cada dada individual (cada resultat de l'estudi interlaboratori és la mitjana aritmètica de  $m$  determinacions), i on  $\sigma_{\epsilon}^2$  és la variància de la part sistemàtica de les variacions entre laboratoris.

Les fórmules anteriors indiquen que si s'augmenta el nombre de rèpliques,  $m$ , s'obté una millor repetibilitat. Això és cert, però des d'un punt de vista pràctic, la precisió d'un mètode és limitada per la variabilitat entre laboratoris, donada per  $\sigma_L^2$ , que moltes vegades és la més gran de les tres variàncies en joc. Així, per a  $m \rightarrow \infty$ , la reproductibilitat tendirà al límit  $1,96 \sqrt{2 (\sigma_{\lambda}^2 + \sigma_L^2)}$ , que és la mesura de la precisió màxima que hom pot obtenir.

Cal recordar que  $\sigma_L^2$  reflecteix unes diferències sistemàtiques entre laboratoris que poden ésser disminuïdes millorant el protocol de l'anàlisi, en particular estrenyent els marges de tolerància de totes les condicions ambientals, com la temperatura, la quantitat i puresa dels reactius, etc., i millorant els procediments de calibratge dels instruments. Una altra manera de disminuir el valor d'aquesta variància és mitjançant els *materials estàndard de referència* de què tractarem més endavant.

En un estudi real interlaboratori es voldrà reduir el volum de feina i, corresponentment, el seu cost, però també es tractarà d'obtenir el màxim d'informació amb el mínim de resultats analítics. Hom pot prendre mostres de diferents concentracions i analitzar-les separatament en els diferents laboratoris, una mostra per laboratori (amb  $m$  rèpliques a cadascun). Podrem obtenir només estimacions de les variàncies  $\sigma_{\epsilon}^2$ , la variància dels errors de replicació, i  $\sigma_B^2$ , la variància global «interlaboratori», que és la suma dels dos components  $\sigma_{\lambda}^2$  i  $\sigma_L^2$ .

Sigui ara  $p$  el nombre de laboratoris que participen a l'estudi, i  $n$  el nombre de determinacions repetides fetes a cada laboratori.

Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

Acceptem també que cada resultat d'assaig és la mitjana de  $m$  determinacions. Tindrem, com hem dit, només estimacions de les variàncies, siguin aquestes  $s_{\epsilon}^2$  i  $s_B^2$ . En les expressions anteriors de la repetibilitat i la reproductibilitat aquests valors introdueixen una incertesa, que podem expressar en la forma d'un coeficient de variació per cent, CV, que dóna la mesura de la variabilitat de la desviació estàndard teòrica expressada com a tant per cent de la magnitud estimada. Resulta:

$$CV(\text{repetibilitat}) = 100 [2p(n-1)]^{-1/2}$$

$$CV(\text{reproductibilitat}) = 100/[m(\gamma + 1/m)] [(n-m)/2p(n-1)m^2 + (1+n\gamma)^2/2(p-1)]^{1/2},$$

on  $\gamma = \sigma_B^2/\sigma_{\epsilon}^2$ . Per al cas que  $m = n$ , l'equació de  $CV(\text{reproductibilitat})$  queda reduïda a:

$$CV(\text{reproductibilitat}) = 100 [2(p-1)]^{-1/2}.$$

Si hom ha decidit, en efecte, de prendre  $m = n$ , aquesta darrera expressió permet de calcular el nombre de laboratoris  $p$  necessaris per a obtenir un valor de la reproductibilitat que tingui una precisió relativa convinguda prèviament. En general, resulta un nombre de laboratoris substancialment més gran del que hom hauria pensat que era el necessari.

Ara bé, el grau de fiabilitat de les mesures depèn, com és lògic i ja hem indicat abans, no solament de la precisió i de l'exactitud del procediment, sinó també de la confiança que hom tingui en el treball de l'analista. La informació sobre precisió i exactitud s'obté mitjançant un estudi estadístic sistemàtic del mètode analític, tal com estem desenvolupant; la confiança en l'analista s'ha de basar en el seu historial, en les moltes anàlisis que hagi fet anteriorment, o, millor, en un sistema de control intern del laboratori. Aquest sistema forma part del conjunt de tècniques conegudes amb la denominació genèrica de *control de qualitat*, i, en la majoria dels casos, es realitza mitjançant l'ús de *diagrames de control*. Se'n solen fer dos, d'aquests diagrames, un *diagrama de mitjanes* i un *diagrama d'interval·ls* (en anglès, *ranges*), on es representen, en funció del temps o del nombre correlatiu de realització de la determinació, respectivament, els valors mitjans obtinguts en l'anàlisi d'un mate-

rial de referència i els valors dels intervals que separen el resultat màxim del resultat mínim del grup de resultats que ha servit per a calcular la mitjana. En el diagrama de mitjanes es dibuixa una línia recta, paral·lela a l'eix d'abscisses, que correspon al valor real de la concentració del material de referència; en l'altre diagrama es dibuixa una recta central, que correspon al valor zero de l'interval. Es dibuixen també dues paral·leles a aquestes rectes centrals, separades d'aquestes per les distàncies  $\pm 2\sigma$  ( $\sigma$  és l'estimació disponible de la desviació estàndard del procediment, en un cas, o dels intervals, en l'altre). Resulta clarament visible, damunt del diagrama, si el resultat és correcte o si la precisió obtinguda per l'analista és suficient (sempre dins de la probabilitat del 0,95, que és la que correspon a l'interval  $\pm 2\sigma$ ).

## 5.2. L'AVALUACIÓ DE L'EXACTITUD

---

L'exactitud, que ja hem definit abans com la proximitat d'un valor mesurat al «valor veritable» o, dit d'altra manera, com l'absència de biaix en un procés de mesurament, en sentit estricte no es pot determinar si el «valor veritable» no és conegut.

En alguns casos és possible d'arribar a l'estimació d'uns *límits d'inexactitud* enumerant tots els factors coneguts que poden ésser causa d'errors sistemàtics i avaluant l'efecte màxim que poden tenir sobre el mesurament. Aquest és un procediment insegur, ja que sempre existeix la possibilitat d'haver passat per alt alguna causa important d'error.

Quan l'objectiu principal de l'estudi no és avaluar un procediment analític de mesurament, sinó només obtenir el millor valor d'una propietat donada en una mostra donada, se sol acceptar que s'ha assolit l'exactitud quan dos procediments independents basats en tècniques independents (o més de dos) produeixen resultats numèrics essencialment iguals. En química analítica considerem que són tècniques independents les que es basen en principis químicofísics ben diferents, per exemple, l'espectrometria d'absorció atòmica i l'anàlisi per dilució isotòpica. Si dos procediments que utilitzen dues tècniques així, aplicats a una mostra problema, donen resultats en bona concordança, pot acceptar-se que aquests resultats estan exempts d'errors sistemàtics. Aquesta conclusió no és completament satisfactòria, ja que ambdós procediments poden

ésser subjectes a un error sistemàtic comú. No obstant això, en absència de coneixements sobre el valor veritable, per a jutjar l'exactitud d'uns resultats, moltes vegades no hi altra solució que aquesta.

Considerarem ara la determinació d'un constituent donat en una mostra química donada i tractarem d'obtenir una formulació estadística correcta de l'exactitud. Unes determinacions repetides generaran una població estadística de resultats,  $x_1, x_2, x_3, \dots$ , amb una mitjana  $\mu$  i una desviació estàndard  $\sigma$  (tant  $\mu$  com  $\sigma$  són desconegudes). Sigui  $W$  el valor veritable de la quantitat mesurada; la diferència  $\mu - W$  és l'error sistemàtic o biaix d'aquest procés de mesurament *particular* aplicat a aquesta mostra *particular*. Cal entendre aquí que l'adjectiu de particular aplicat al procés de mesurament vol dir que el procés és realitzat estrictament en les condicions especificades en el protocol del procediment analític de determinació utilitzat i seguint estrictament les instruccions d'aquest; una modificació de les condicions o de la manera de seguir les instruccions del protocol representa un canvi del procés de mesurament i, per tant, pot donar origen a paràmetres estadístics ben diferents. Si, i només si, la mitjana de la població coincideix amb el valor veritable, direm que el procés és *exempt de biaix* o *no esbiaixat*, o que, encara que existeixi un biaix, aquest és de magnitud tan petita en relació amb l'amplada de la població de mesures (representada per  $\sigma$ ) que, a efectes pràctics, pot ésser considerat igual a zero. Ha de quedar clar també que el biaix d'un procediment analític no necessàriament és igual per a totes les mostres químiques, ja que depèn, almenys, de dos factors: de la concentració de l'analít a la mostra i de la matriu on l'analít és contingut. En conseqüència, l'exactitud d'un procediment no s'ha de determinar mai amb una sola mostra, sinó amb un conjunt de mostres que cobreixi tot el camp de concentracions de l'analít i que representi tant com sigui possible totes les configuracions de la matriu. Si es poden identificar en la matriu interferències que afectin el valor mesurat d'alguna manera destacable, caldrà eliminar-les, sigui procedint a llur separació abans de la determinació, sigui introduint correccions numèriques adequades. De vegades, hi ha també interferències que no és possible d'identificar, els efectes de les quals poden ésser considerats més o menys aleatoris; els factors d'aquesta mena seran pertinents als estudis de la precisió i no als de l'exactitud. Així, després de la separació o la correcció dels factors d'e-



fetes coneguts, l'única variable romanent a la mostra que té influència sobre l'exactitud és la concentració de l'analit, i la determinació d'aquella s'ha de fer en funció dels valors d'aquesta. Un estudi típic de l'exactitud consisteix, doncs, en una sèrie d'anàlisis replicades fetes sobre un conjunt de mostres escollides de manera que continguin l'analit a concentracions conegudes que cobreixin tot el camp d'interès.

Considerem una de les mostres, sobre la qual realitzem  $n$  determinacions repetides ( $n$  rèpliques). A causa de l'error experimental aleatori (la imprecisió), la mitjana  $\bar{X}$  de les  $n$  repeticions generalment és diferent de  $\mu$ . La diferència  $\bar{X} - W$  pot escriure's de la manera següent:

$$\bar{X} - W = (\bar{X} - \mu) + (\mu - W) = (\bar{X} - \mu) + \text{biaix}.$$

El biaix no és determinable directament. Pot ésser estimat a partir de l'expressió:

$$\text{biaix} = (\bar{X} - W) - (\bar{X} - \mu).$$

El valor de  $(\bar{X} - W)$  és conegut experimentalment (si el valor de  $W$  és conegut d'alguna manera), però el de  $(\bar{X} - \mu)$  només pot ésser conegut en un sentit estadístic. De fet, encara que  $\mu$  sigui desconeguda, sabem que  $\bar{X} - \mu$  és un element d'una població estadística de mitjana igual a zero i de desviació estàndard igual a  $\sigma/\sqrt{n}$ , on  $\sigma$  és la desviació estàndard de la població de les desviacions aïllades. A l'estudi de la precisió descrit anteriorment hem obtingut una estimació  $s$  de la precisió  $\sigma$ , la qual permet de calcular un interval de confiança per al biaix. Per a fer-ho, hem de conèixer els graus de llibertat  $\nu$  que afecten el càlcul de  $s$ , i hem de tenir present que, segons l'equació anterior, la incertesa en l'estimació del biaix és igual a la incertesa en  $(\bar{X} - \mu)$ . Per tant, l'interval de confiança per al biaix és:

$$(\bar{X} - W) - t_c s / \sqrt{n} < \text{biaix} < (\bar{X} - W) + t_c s / \sqrt{n},$$

on  $t_c$  és el valor crític de la  $t$  de Student, al grau de probabilitat acceptat, per a  $\nu$  graus de llibertat.

Aquest càlcul s'ha de fer a cada una de les concentracions d'analit incloses a l'estudi de l'exactitud. S'hauria d'adoptar un nombre de

replicacions,  $n$ , prou gran per tal d'aconseguir que els intervals de confiança fossin d'una amplitud acceptable a cada concentració.

Aquest mètode ara descrit té una deficiència important: els biaixos corresponents a les diferents concentracions d'analit s'avaluen independentment l'un de l'altre, sense intentar d'establir cap relació entre ells. És improbable, però, que el biaix d'un procediment analític emprat per a una mostra a una concentració no guardi cap relació amb el biaix del mateix procediment aplicat a una altra concentració. Un mètode d'avaluació dels biaixos que pren en consideració aquesta relació fou desenvolupat per Youden. El mètode de Youden es basa en els mateixos principis estadístics que els procediments comuns de calibratge lineal (per a un estudi complet dels problemes del calibratge vegeu els capítols 6 i 7 de Tauler i Izquierdo-Ridorsa en aquest mateix volum). Si  $x_i$  és el valor veritable de la mostra  $i$ -èsima, i  $y_i$  és el valor obtingut mitjançant el procediment analític en estudi, aleshores, en condicions ideals, la línia de regressió de  $y$  en funció de  $x$  (anomenada de vegades «el gràfic de trobat enfront de posat») és una línia recta de pendent unitat que passa per l'origen de coordenades. Suposem que, un cop dibuixada, veiem que la línia de regressió té un pendent diferent de la unitat i no passa per l'origen. Aquesta segona anomalia indica la presència d'un error sistemàtic de *valor constant* per a totes les concentracions d'analit estudiades; la primera indica un error sistemàtic de tipus *relatiu*, els valors del qual varien proporcionalment a la concentració d'analit. En la pràctica, pot ésser que la línia de regressió real difereixi de la recta de pendent unitat que passa per l'origen perquè la línia de regressió ha estat determinada amb una precisió insuficient (deguda a la dispersió aleatòria dels punts individuals al voltant de la recta teòrica). Existeixen mètodes estadístics per a distingir entre aquesta imprecisió de la línia i la inexactitud veritable, basats en el càlcul dels intervals de confiança del pendent  $\beta$  i de l'ordenada a l'origen  $\alpha$ , els quals s'expressen de la manera següent:

$$\hat{\beta} - t_c s_f / \sqrt{U} < \beta < \hat{\beta} + t_c s_f / \sqrt{U}$$

$$\hat{\alpha} - t_c s_f \sqrt{\Sigma x^2 / NU} < \alpha < \hat{\alpha} + t_c s_f \sqrt{\Sigma x^2 / NU},$$

on  $s_f$  = error estàndard d'ajust dels punts experimentals a la línia de regressió, igual a  $\sqrt{\Sigma d^2 / (N-2)}$ , on  $d$  és la distància vertical de cada punt a la recta de regressió,

$U$  = suma dels quadrats de les diferències  $x - \bar{X}$ ,

$N$  = nombre de punts experimentals (nombre de parells  $x, y$ ),  
i  $\alpha$  i  $\beta$  són els valors estimats de l'ordenada a l'origen i del pendent, segons les tècniques de càlcul usuals en l'anàlisi de la regressió.

Si el primer dels intervals de confiança donats abans no inclou la unitat, el procediment conté realment un error sistemàtic *de tipus relatiu*; si el segon d'aquells intervals no inclou el valor zero, hi ha evidència d'un error sistemàtic *de tipus constant*. Cal tenir present que les afirmacions inverses no són necessàriament certes: en el cas que l'interval de confiança del pendent inclogui el valor unitat o que l'interval de l'ordenada a l'origen inclogui el valor zero, això no prova necessàriament que el procediment analític sigui exempt d'errors sistemàtics. Per a poder afirmar això, cal que els intervals de confiança siguin suficientment estrets per a permetre la conclusió que siguin quins siguin els errors sistemàtics realment existents són prou petits per a ésser negligits en la pràctica.

Els errors sistemàtics de tipus constant sovint són deguts a «blancs» mal resolts o a ajustaments del zero incorrectes, mentre que els de tipus relatiu indiquen sovint que són incorrectes els factors de calibratge, tals com el títol d'una solució valorant o el pendent d'una recta de calibratge.

Ocasionalment, la línia de regressió dels valors observats en funció dels valors veritables (del trobat enfront del posat) no és una línia recta. Cal investigar i resoldre les raons de la curvatura d'aquesta línia, moltes vegades relacionada amb procediments de calibratge inadequats o amb manca de linealitat de l'instrument de mesura, abans de publicar el procediment i de recomanar-lo per a ésser emprat als laboratoris analítics pràctics. També és important de notar que els resultats d'un estudi de l'exactitud només són vàlids mentre es mantenen constants les condicions del laboratori i de l'experiment. Així, la veritable exactitud implica *estabilitat*. Només es pot aconseguir estabilitat vigilant amb constància la tècnica de treball, i, sobretot, repetint el calibratge a temps regulars emprant materials estàndard de confiança. Amb els diagrames de control establerts per a vigilar els resultats d'un laboratori analític, diagrames que hem descrit abans, es pot comprovar l'estabilitat de les prestacions d'un laboratori, la qual és essencial per a poder aconseguir tant la precisió com l'exactitud d'un mètode.

### 5.3. MATERIALS ESTÀNDARD DE REFERÈNCIA

---

L'ús en química analítica de materials estàndard de referència cobreix un objectiu doble: *a)* permet millorar la precisió interlaboratoris i *b)* permet millorar l'exactitud de les determinacions. Hem discutit anteriorment tres causes de variabilitat: l'error de replicació ( $\epsilon$ ), la variabilitat lambda i la variabilitat sistemàtica interlaboratoris deguda a les variacions de l'ordenada a l'origen  $\alpha$  i/o del pendent  $\beta$  de les línies que representen els diversos laboratoris. Hem vist que la variabilitat lambda és irreductible, però que la variabilitat èpsilon es pot disminuir per repetició de les lectures. De quina manera es pot disminuir la variabilitat sistemàtica interlaboratoris? Una manera consisteix a imposar un control més estricte al protocol de la determinació, estrenyent les toleràncies permeses en diversos factors que afecten el procediment (temperatura, puresa dels reactius, temps d'agitació, temps de mescla...). Una altra consisteix a fer servir a cada laboratori un o més materials de referència estàndard. Aquests materials són productes comercialitzats per un organisme d'estandardització juntament amb un certificat que dona la seva composició o els valors de certes propietats que poden ésser d'interès per al procediment de mesura que s'està estudiant. Hom considera que el valor certificat és alhora precís i exacte, això és, que el seu biaix i la desviació estàndard deguda als seus errors aleatoris només l'afecten en un grau negligible en comparació amb la magnitud d'aquests paràmetres que és assequible en un laboratori pràctic. Mitjançant dos materials estàndard de referència, un a un nivell baix de la propietat que s'ha de mesurar i l'altre a un nivell alt d'aquesta propietat, cada laboratori pot calibrar el seu procediment de determinació en funció dels valors certificats dels estàndards. Això satisfarà dos objectius: farà disminuir la variabilitat entre laboratoris i eliminarà els biaixos particulars de cadascun; així s'aconseguirà exactitud i una millora de la precisió.

En els casos en què el procediment inclou un punt de calibratge fix, com, per exemple, l'ajust del zero d'un instrument o d'un blanc, serà suficient un sol material de referència, escollit a un nivell tan lluny com sigui possible del punt fix donat.

En general, hom pot dir que l'èxit en l'ús dels materials de referència estàndard com a calibrants és més gran com més petita és la raó entre la variabilitat lambda i la variabilitat sistemàtica interlaboratoris. Aquest criteri general subratlla la importància de realitzar

l'estudi interlaboratoris d'un procediment d'assaig o de determinació abans d'advocar per l'ús de materials estàndard, i la importància d'analitzar les dades mitjançant tècniques d'anàlisi quimiomètrica capaces d'estimar tots els components pertinents de la variabilitat.

#### 5.4. DESENVOLUPAMENT DE PROCEDIMENTS ANALÍTICS NOUS

---

El desenvolupament d'un procediment analític nou és, òbviament, un problema químic, no un problema estadístic. No obstant això, en les etapes finals del procés, els mètodes estadístics o quimiomètrics forneixen ajudes importants.

Quan el químic analític ha desenvolupat un procediment nou fins al punt de poder-ne escriure el protocol amb precisió suficient, ha de sotmetre'l a un estudi interlaboratoris, tal com és descrit més amunt, però és convenient que abans el faci objecte d'un estudi de *robustesa*, per a determinar els efectes que puguin tenir sobre els resultats variacions petites dels factors més importants que els afecten, com pugui ésser, per exemple, la temperatura, l'excés de reactiu, la concentració d'un electròlit inert, etc. Cal suposar que a aquestes alçades del treball, el químic analític ja coneix clarament quins són els valors òptims que han de tenir aquests factors, però li manca saber de quina manera influiran sobre el procediment petites variacions al voltant d'aquests òptims, ja que en la pràctica pot resultar difícil de mantenir simultàniament tots els paràmetres fixos al seu valor òptim respectiu. Youden desenvolupà diversos mètodes de disseny experimental que permeten examinar simultàniament els efectes de les variacions de diversos factors d'aquests.

#### 5.5. COMPARACIÓ DE PROCEDIMENTS ANALÍTICS

---

Un problema important en química analítica és el de comparar dos o més procediments per a la determinació d'un mateix constituent, per tal de decidir quin és el més convenient en cada cas particular. Kayser proposà una via de resolució d'aquest problema consistent en l'establiment de tècniques de correlació entre un espai dels procediments, cadascun d'ells caracteritzat per un conjunt

de paràmetres denominats «paràmetres de qualitat» o «paràmetres de mèrit», i un espai de problemes pràctics, de mostres existents i d'aplicacions possibles, també identificats paramètricament d'alguna manera. La proposta de Kayser es manté com a ideal utòpic potser assequible amb *software* suficient i amb *hardware* adequat, però de moment la comparació entre procediments s'ha de fer de maneres més primitives. S'ha d'avaluar de cada un d'ells un cert nombre de característiques, unes que podríem anomenar «econòmiques» (com la competència tècnica que exigeix de l'analista, la qual repercuteix en el cost de la mà d'obra, com el cost de la instrumentació i el seu manteniment, com la quantitat de mostra necessària, com el temps consumit per cada determinació, com la freqüència amb què s'ha de fer un nou calibratge dels instruments, amb la despesa —en diner i en temps— que això comporta, etc., totes les quals es poden combinar en un sol nombre que doni el «cost per determinació»), i unes altres que designariem característiques «tècniques» o paràmetres «tècnics» de qualitat o de mèrit (com, fonamentalment, la precisió i l'exactitud inherents al procediment).

Hem de discutir aquí la comparació de procediments des del punt de vista dels seus paràmetres de mèrit «tècnics», però després farem una breu referència a la combinació d'aquests amb els econòmics.

Tenim, per exemple, dos procediments, I i II, i disposem d'un conjunt de  $n$  determinacions fetes per duplicat, per cadascun dels dos procediments. Es calcula el pendent  $b$  i l'ordenada a l'origen  $a$  de la recta de regressió del gràfic de les mitjanes dels duplicats obtinguts en II, preses com a ordenades,  $y$ , representades en funció de les mitjanes dels duplicats obtinguts segons I, preses com a abscisses,  $x$ . Que el pendent sigui significativament diferent de la unitat, si ho és, indica que els dos procediments tenen sensibilitats diferents (és a dir, que petites diferències de concentració entre mostres produeixen diferències de resposta que són més grans en un procediment que en l'altre). Es calculen, per a cada procediment, les desviacions estàndards de les poblacions de diferències entre els valors individuals de cada duplicat (cada diferència té un sol grau de llibertat; l'estimació de la desviació estàndard del conjunt dels  $n$  duplicats té  $n$  graus de llibertat). El fet que aquestes dues desviacions estàndard difereixin significativament (si ho fan) indica que un procediment (el de  $\sigma$  menor) té una *repetibilitat* superior a l'altre.

Cal adonar-se que les grandàries de les diferències (de concen-

tracions i de respostes) que defineix la sensibilitat de cada procediment es refereix a *les mitjanes*. En qualsevol cas, la incertesa (la imprecisió) de cada mesurament aïllat afecta la diferència mesurada. Així, per a obtenir una comparació vàlida entre els dos procediments cal tenir en compte, a més del pendent de la línia que relaciona els dos procediments, la raó de les desviacions estàndard (o repetibilitats) d'aquests procediments. Això es pot fer de la manera següent:

Disposem de la línia de regressió, d'equació  $y = a + bx + \text{error}$ , i de les estimacions dels valors de les desviacions estàndard,  $s_I$  i  $s_{II}$ . Si havent fet un mesurament  $y$  pel procediment II el volem «convertir» en un,  $x$ , del procediment I, fem ús de l'expressió:

$$x_c = (y - a) / b,$$

on  $x_c$  és el valor «convertit» (posem  $c$ , inicial de convertit, com a subíndex). La població de  $x_c$  tindrà una desviació estàndard que, segons les lleis de propagació dels errors, serà:

$$s_{xc} = s_y / b.$$

D'altra banda, un mesurament aïllat fet directament pel procediment I tindria una desviació estàndard  $s_x$ . La raó  $s_{xc} / s_x$  expressa la superioritat del procediment I sobre el procediment II, en relació amb la seva capacitat de detectar diferències petites de concentració. Podem dir que la «sensibilitat relativa» d'I respecte a II és mesurada per la raó indicada, i, inversament, la sensibilitat relativa de II respecte a I és mesurada per la inversa d'aquella raó.

Més en general, si  $b$  és el pendent de  $y$  enfront de  $x$ , i si  $s_y$  i  $s_x$  són les desviacions estàndard dels errors dels dos procediments, la sensibilitat relativa de  $y$  enfront de  $x$  (del procediment II respecte del procediment I) ve donada per:

$$\Psi_{II/I} = b / (s_y / s_x).$$

Cal fer notar que l'ordenada a l'origen de la línia de regressió no intervé en el càlcul de la sensibilitat. En general, la raó de sensibilitats és una mesura de la precisió relativa, i no implica directament l'exactitud. Òbviament, en el cas que l'ordenada a l'origen sigui diferent de zero, si un dels procediments dóna valors «correctes», és a dir, valors

sense *biaix*, aleshores l'altre procediment dona resultats esbiaixats. Com que la relació entre els dos procediments és coneguda, gràcies a la línia de regressió  $y = a + bx$ , un valor obtingut pel procediment esbiaixat es pot «convertir» en un valor sense biaix. En altres paraules, es pot considerar que la relació trobada és una *línia de calibratge* del procediment esbiaixat en funció del que és exempt de biaix.

Aquest argument resol la qüestió de l'exactitud, sempre que se sàpiga quin dels dos procediments és l'esbiaixat i quin l'exempt de biaix (si n'hi ha algun), i sempre que la relació trobada entre els dos procediments sigui *estable* amb el temps. Es pot demostrar que si la sensibilitat relativa d'un procediment (o d'un instrument)  $y$  respecte d'un altre  $x$  és  $\Psi$ , i que si  $\Psi$  és menor que la unitat, una sola determinació  $x$  és equivalent en precisió a la mitjana de  $(1/\Psi)^2$  mesuraments  $y$ . Aquesta informació es pot utilitzar per a combinar allò que hem anomenat el mèrit «tècnic» d'un procediment amb el seu mèrit «econòmic». Partint de consideracions econòmiques no és difícil d'avaluar un «cost mitjà per determinació», que serà  $C_I$  per al procediment I i  $C_{II}$  per al procediment II. Com que hem deduït que  $(1/\Psi)^2$  valors obtinguts de II tenen una precisió equivalent a un sol valor obtingut d'I, el cost relatiu del procediment II respecte del procediment I, per a una precisió equivalent, és:  $(1/\Psi)^2 C_{II}/C_I$ . Així, només quan  $(1/\Psi)^2 C_{II}$  sigui menor que  $C_I$ , el procediment II serà menys costós que el procediment I per al treball de rutina.

## BIBLIOGRAFIA PERTINENT

---

1. MASSART, D. L. [VANDEGINSTE, B. C.; DEMING, S. N.; MICHOTTE, I. L.]. *Chemometrics: a textbook*. Amsterdam: Elsevier, 1988. (Data handling in science and technology; 2)
2. SHARAF, M. A.; ILLMAN, D. L.; KOWALSKI, B. R. *Chemometrics*. Nova York: Wiley-Interscience, 1986. (Chemical analysis, a series of monographs; 82)
3. YOUNDEN, W. J. *Statistical methods for chemists*. Nova York: Wiley, 1951.
4. LITEANU, C.; RÎCĂ, I. *Statistical theory and methodology of trace analysis*. Nova York-Chichester: Ellis Horwood-Wiley, 1980. (Ellis Horwood series in analytical chemistry)
5. MASSART, D. L.; DIJKSTRA, A.; KAUFMAN, L. *Evaluation and optimization of laboratory methods and analytical procedures*. Amsterdam: Elsevier, 1978. (Techniques and instrumentation in analytical chemistry; 1)



6. MÓRITZ, P. «The application of mathematical statistics in analytical chemistry». A: SVEHLA, G. [ed.]. *Wilson and Wilson's comprehensive analytical chemistry*. Vol. 11. Amsterdam, Oxford, Nova York: Elsevier, 1981, p. 1-169.
7. SANDELL, E. B. «Errors in chemical analysis». A: KOLTHOFF, I. M.; ELVING, Ph. J. [ed.]. *Treatise on analytical chemistry*. 1a ed. Vol. 1, part 1. Nova York: Interscience, 1959, p. 19-46.
8. YOUNDEN, W. J. «Accuracy and precision: Evaluation and interpretation of analytical data». A: KOLTHOFF, I. M.; ELVING, Ph. J. [ed.]. *Treatise on analytical chemistry*. 1a ed. Vol. 1, part 1. Nova York: Interscience, 1959, p. 47-66.
9. ELVING, Ph. J.; KIENITZ, H. «Methodology in analytical chemistry». A: KOLTHOFF, I. M.; ELVING, Ph. J. [ed.]. *Treatise on analytical chemistry*. 2a ed. Vol. 1, part 1. Nova York: Interscience, 1978, p. 53-94.
10. CURRIE, L. A. «Sources of error and the approach to accuracy in analytical chemistry». A: KOLTHOFF, I. M.; ELVING, Ph. J. [ed.]. *Treatise on analytical chemistry*. 2a ed. Vol. 1, part 1. Nova York: Interscience, 1978, p. 95-242.
11. MANDEL, J. «Accuracy and precision: Evaluation and interpretation of analytical results». A: KOLTHOFF, I. M.; ELVING, Ph. J. [ed.]. *Treatise on analytical chemistry*. 2a ed. Vol. 1, part 1. Nova York: Interscience-Elsevier, 1978, p. 243-298.
12. MANDEL, J.; LASHOF, T. W. «The interlaboratory evaluation of testing methods». *ASTM Bulletin*, 239 (1959), p. 53.
13. MELOUN, M.; MILITKY, J.; FORINA, M. «Chemometrics for analytical chemistry». Vol. 1: *PC-aided statistical data analysis*. Nova York: Ellis Horwood, 1994. (Ellis Horwood series in analytical chemistry)
14. MELOUN, M.; MILITKY, J.; FORINA, M. «Chemometrics for analytical chemistry». Vol. 2: *PC-aided regression and related methods*. Nova York: Ellis Horwood, 1994. (Ellis Horwood series in analytical chemistry)
15. TAYLOR, John K. *Quality assurance of chemical measurements*. Chelsea (MICH): Lewis Publishers, 1988.
16. *Norme Internationale ISO-5725-1981 (F): Fidélité des méthodes d'essai: Détermination de la répétabilité et de la reproductibilité par essais interlaboratoires. (Precision of test methods: Determination of repeatability and reproducibility by inter-laboratory tests.)* 1-4-1981 (1a ed.).
17. YOUNDEN, W. J. «Critical evaluation "ruggedness" of an analytical procedure». A: *Encyclopedia of industrial chemical analysis*. Vol. 1. Nova York: Wiley-Interscience, 1966, p. 775.
18. RIUS, X. «Validació quimiomètrica: Visió global i un aspecte específic». A: CASASSAS, E.; ESTEBAN, M. [ed.]. *Modelització macroscò-*

## Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

- pica en la ciència experimental*. Cap. 7. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, 1996. (Monografies de les Seccions de Ciències; 12), p. 133-157.
19. TAULER, R.; IZQUIERDO-RIDORSA, A. *El calibratge dels instruments de mesura analítica: Calibratge univariant*. Aquest volum, cap. 6, p. 169-208.
  20. TAULER, R.; IZQUIERDO-RIDORSA, A. *La instrumentació moderna i els mètodes de calibratge multivariant*. Aquest volum, cap. 7, p. 209-234.

---

## 6. EL CALIBRATGE DELS INSTRUMENTS DE MESURA ANALÍTICA:<sup>1</sup> CALIBRATGE UNIVARIANT

---

Romà Tauler i Anna Izquierdo-Ridorsa\*

### 6.1. INTRODUCCIÓ

---

El concepte de calibratge és bàsic en qualsevol procés de mesura. Mesurar és essencialment un procés de comparació pel qual uns valors desconeguts que s'han de determinar es comparen amb uns estàndards o patrons coneguts. Aquesta comparació pot ésser directa, com en el cas d'una balança amb dos braços iguals, o indirecta, quan s'utilitza un instrument o una escala prèviament calibrada. El propòsit del calibratge és eliminar o minimitzar el biaix (la manca d'exactitud) en el procés de mesura. En canvi, la precisió d'un sistema ja calibrat o la d'un sistema no calibrat pot ser la mateixa.

En les mesures químic-analítiques, el calibratge es refereix al procés mitjançant el qual la resposta d'un sistema de mesura es relaciona amb la concentració o quantitat d'analit d'interès. Els diferents tipus de calibratge es poden classificar en: 1) *directe*, quan es coneix el model que relaciona les variables (concentracions) amb les respostes instrumentals (on s'inclouen els mètodes absoluts, és a dir, aquells en què es coneix de manera absoluta la llei que els relaciona, per exemple, la relació estequiomètrica en una reacció química); 2) *indirecte*, quan el model no es coneix i s'ha

1. Al llarg de la present discussió, els exemples i les notacions emprades es refereixen al calibratge d'instruments de mesura en la química analítica. Aquesta és una branca de la química on l'aplicació de les eines estadístiques i numèriques per a millorar les tècniques de mesura i de calibratge té una gran importància.

\* Departament de Química Analítica, Universitat de Barcelona, Diagonal 647, 08028 Barcelona.

d'estimar estadísticament; 3) *de patró intern*, quan no es poden controlar totes les variables del procés de mesura instrumental, i 4) *d'addició estàndard*, quan hi són presents els efectes matriu.

La dependència entre dues variables (per exemple, les concentracions i les respostes analítiques) pot ser de diferents tipus: 1) *funcional*, quan no hi ha errors de tipus aleatori; 2) *de regressió*, quan una de les dues variables és de tipus aleatori i l'altra es considera exacta (valor fix), i 3) *de correlació*, quan ambdues variables són aleatòries.

En el mètode de calibratge tradicional, es considera que la dependència entre les variables del calibratge és del tipus de regressió, on la concentració se suposa que és la variable independent (lliure d'error aleatori) i la resposta analítica és la variable dependent. Generalment, s'assumeix que la distribució de les respostes analítiques té un comportament normal o gaussià. Això no és així en tots els casos, com, per exemple en les mesures radioquímiques de comptatge, on la distribució de les mesures no és normal (gaussiana) sinó del tipus de Poisson. Normalment, quan ens acostem al límit de detecció, les mesures s'aproximen millor a una distribució del tipus *log-normal* que a una distribució normal. Es pot determinar si les mesures instrumentals segueixen o no una distribució gaussiana aplicant el test de David [1].

Suposant que hem escollit el tipus de calibratge per regressió, hi ha una sèrie d'etapes a considerar en el procés de calibratge:

- 1) Adopció del model.
- 2) Establiment del pla experimental.
- 3) Realització de les mesures.
- 4) Càlcul de l'estimació dels paràmetres desconeguts.
- 5) Càlcul de la variància de l'ajust i de la dels paràmetres.
- 6) Verificació de la validesa de les hipòtesis assumides en el model proposat.

Generalment, es considera que el model és de tipus lineal, ja que així ho és en la majoria dels casos, almenys en un interval petit (les corbes de calibratge analítiques no solen ser lineals a concentracions baixes i altes). El primer requeriment per al calibratge és el de disposar i utilitzar patrons o estàndards apropiats i exactes. Com a mínim, aquests patrons han de ser similars, idealment iguals, a l'objecte que es compara. En les mesures físiques, això és relativament fàcil, però en les mesures químiques això és moltes

vegades molt difícil i àdhuc impossible. Els problemes relacionats amb la manca de coincidència (*matching*) de la matriu i amb el nivell de concentració de l'analit s'han de considerar i avaluar a partir de consideracions teòriques i/o experimentals. És també important considerar el requeriment d'exactitud dels patrons emprats per al calibratge i la del període màxim entre calibratges successius. L'interval inicial de temps s'ha d'escollir sobre la base del coneixement previ o la intuïció. Basant-se en l'experiència adquirida durant la seva utilització, l'interval podrà estendre's si la metodologia es manté dins de la tolerància de cada calibratge, o s'haurà de disminuir si s'observa que surt de la tolerància. Els gràfics estadístics de control poden ajudar en el seguiment del canvi del valor mesurat d'una mostra test amb el temps. Molts tipus de mesures químiques no es basen en la comparació directa amb patrons sinó en comparacions indirectes i intermitents, en les quals l'ús dels patrons només es fa a fi d'establir una funció de resposta analítica que s'utilitzarà després en les mesures analítiques subsegüents.

El pla experimental inclou l'elecció dels patrons que cobreixin l'interval d'interès. Podem classificar els patrons en quatre tipus:

a) Patrons certificats (SMR). Són materials de referència certificats per laboratoris autoritzats per a fer-ho: NBS als EUA, BCR a la UE, i IAEA a Viena. Per a la certificació, s'utilitzen mètodes de la màxima exactitud, diferents mètodes independents i les anàlisis interlaboratoris. Generalment són cars.

b) Patrons de matriu sintètica. Són patrons que només reproduiran els elements majoritaris de la matriu de la mostra a analitzar.

c) Patrons model, en els quals s'escull una substància model.

d) L'analit o el compost a analitzar en el seu estat pur. És el cas de simplificació màxima, on es preparen solucions de l'analit pur en el dissolvent de la mostra.

En l'anomenat *calibratge univariant* s'estudia la relació que hi ha entre dues variables  $x$  i  $y$ . En el mètode tradicional de calibratge la resposta instrumental  $R$  és la variable dependent  $y$ , i la concentració o quantitat d'analit en els patrons,  $c$ , és la variable independent o variable de control  $x$ . Se suposa que la variable  $x$  no està subjecta a errors (la qual cosa és justificable quan la concentració dels analits en els patrons es coneix amb força exactitud).

De manera general, els models que descriuen la relació que hi ha entre  $x$  i  $y$  poden representar-se amb la funció:

$$y = f(x, \beta_0, \beta_1, \dots, \beta_m),$$

on les  $\beta$  són els paràmetres de la funció. Es distingeix entre models lineals i no lineals; el terme *lineal* no es refereix a la forma geomètrica que pren la funció ajustada sinó a la forma matemàtica del model. En els models lineals  $Y$  és una funció lineal dels paràmetres; per exemple,  $Y = \beta_0 + \beta_1 x$ ,  $Y = \beta_0 + \beta_1 x + \beta_2 x^2$  (model lineal de segon ordre), o  $Y = \beta_0 + \beta_1 x + \beta_2 x^2 + \beta_3 x^3$  (model lineal de tercer ordre). Moltes vegades, per a evitar la confusió, s'utilitza el terme curvilineal per a expressar aquells models lineals la representació geomètrica dels quals és en forma de corba. Exemples de models no lineals són la funció exponencial  $Y = \beta_1 \exp(\beta_2 x)$  o la funció de Gauss,  $Y = \beta_1 \exp(-(\beta_2(x - \beta_3))^2)$ .

### 6.1.1. Covariància i correlació

Aquests dos conceptes es refereixen a la interrelació entre dues variables,  $x$  i  $y$  (en els mètodes de calibratge analític serà entre les concentracions i les respostes o mesures instrumentals). La covariància entre  $x$  i  $y$  es troba, en la pràctica, a partir de l'expressió següent:

$$\text{Cov}(x, y) = \sum (x_i - x_m)(y_i - y_m)/(N - 1),$$

on  $x_m$  i  $y_m$  són, respectivament, les mitjanes dels valors de les  $x$  i de les  $y$ , i  $N$  és el nombre de punts. D'aquesta definició, se'n dedueix que, quan diferències grans en les  $x$  es corresponen amb diferències grans en les  $y$ , el valor de la covariància resultarà gran; quan no hi ha cap relació entre les dues variables (la variació a  $x$  no proporciona informació sobre com variarà  $y$ ), el valor de la covariància serà nul o molt petit. De totes maneres, aquest valor de la covariància depèn de l'escala de les unitats de mesura de les  $x$  i de les  $y$ . Precisament per a evitar aquesta ambigüitat, es defineix així la correlació entre  $x$  i  $y$ :

$$r_{x,y} = \text{Cov}(x, y)/(s_x s_y),$$

## El calibratge dels instruments de mesura analítica: calibratge univariant

on  $s_x$  i  $s_y$  són les desviacions estàndard de  $x$  i de  $y$ , respectivament. Aquest valor de  $r$  estarà comprès entre 1 i  $-1$  (figura 1).

El concepte de matriu de covariàncies per a una sèrie de variables  $x_1, x_2, \dots, x_k$  es defineix a partir de la matriu que té per elements diagonals les variàncies i com a elements de fora de la diagonal les covariàncies.

$$Cov(x) = \begin{pmatrix} s^2(x_1) & cov(x_1, x_2) & cov(x_1, x_3) & \dots & \dots \\ cov(x_2, x_1) & s^2(x_2) & cov(x_2, x_3) & \dots & \dots \\ cov(x_3, x_1) & cov(x_3, x_2) & s^2(x_3) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

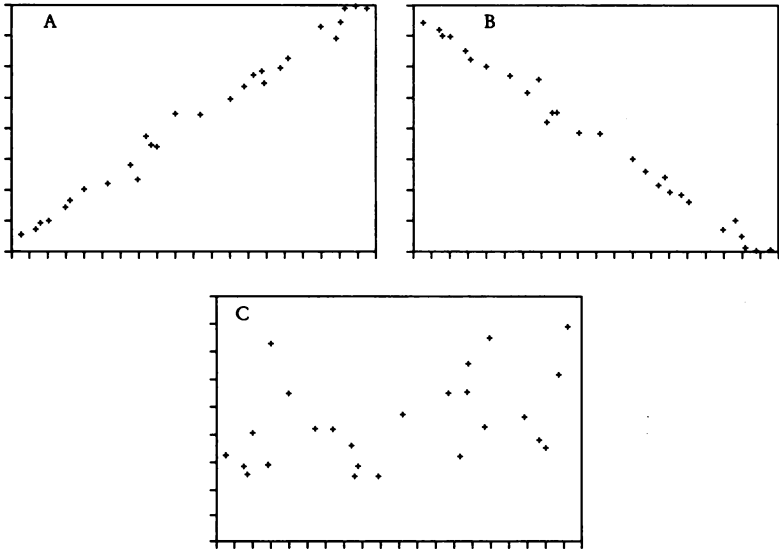


FIGURA 1. Diferents correlacions entre dues variables: A)  $r \cong 1$ ; B)  $r \cong -1$ ; C)  $r \cong 0$

## 6.2. CALIBRATGE LINEAL PER MÍNIMS QUADRATS

La tècnica d'ajust de corbes per mínims quadrats permet construir la corba de calibratge (de manera no esbiaxada) amb una fa-

## Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

mília de punts  $(c_1, R_1), (c_2, R_2), (c_3, R_3), \dots, (c_n, R_n)$ , on les  $c_n$  es refereixen a les concentracions d'analit en les  $n$  mostres, i les  $R_n$  es refereixen a les  $n$  respostes o mesures analítiques (instrumentals) corresponents. S'han de complir els requeriments següents per tal que l'aplicació del mètode de mínims quadrats no ponderats sigui adequada:

1) Els únics errors de les mesures s'han de trobar a la variable dependent (la resposta del sistema analític,  $R$ ). Si la variable independent (la concentració de l'analit,  $c$ ) està subjecta a errors, aquests últims han d'ésser més petits que els corresponents a la variable dependent. És a dir, que les variàncies associades a les concentracions i a les respostes analítiques compleixen que  $\sigma_c^2 = 0$ , o bé que  $\sigma_c^2 \ll \sigma_R^2$ . Això vol dir que els errors fets en la preparació dels patrons han d'ésser negligibles en comparació amb els errors comesos en les mesures instrumentals.

2) Les variàncies en els valors de les respostes instrumentals,  $R$ , han d'ésser estadísticament iguals:  $\sigma_{R1}^2 = \sigma_{R2}^2 = \dots = \sigma_{RN}^2 = \sigma_R^2$ .

3) Els errors o variàncies en els valors de  $R$  són independents.

4) Les variàncies associades a les respostes instrumentals segueixen una distribució normal,  $\sigma_R^2 \{N(0, \sigma^2)\}$ .

Quan es compleixen aquestes condicions, es pot utilitzar el mètode de mínims quadrats no ponderats per a calcular els paràmetres de la corba de calibratge:

$$R = \beta_0 + \beta_1 c + e,$$

on  $R$  és la resposta instrumental,  $c$  és la concentració d'analit,  $\beta_0$  i  $\beta_1$  són els paràmetres del model lineal simple i  $e$  és l'error aleatori.

El model lineal proposat descriu que la resposta analítica és funció de la quantitat d'analit present en la mostra, a més del senyal de fons  $\beta_0$ . Els paràmetres  $\beta_0$  i  $\beta_1$  del model no són coneguts, però pot utilitzar-se la informació proporcionada per les mesures en l'etapa de calibratge per a calcular unes estimacions  $b_0$  i  $b_1$  de  $\beta_0$  i  $\beta_1$ . Aquestes estimacions es fan de manera que la línia estimada s'ajusti tan bé com sigui possible als punts experimentals. Aquesta línia serà aquella que faci mínima la suma de quadrats dels residuals, definida de la manera següent:



El calibratge dels instruments de mesura analítica: calibratge univariant

$$SS = \sum e_i^2 = \sum (R_i - b_0 - b_1 x_i)^2.$$

La condició de mínim comporta la resolució del sistema d'equacions que es deriva de:

$$\partial SS / \partial b_0 = \partial SS / \partial b_1 = 0,$$

que té per solució:

$$b_0 = [(\sum c_i^2)(\sum R_i) - (\sum c_i)(\sum c_i R_i)] / [N(\sum c_i^2) - (\sum c_i)^2]$$

$$b_1 = [N(\sum c_i R_i) - (\sum c_i)(\sum R_i)] / [N(\sum c_i^2) - (\sum c_i)^2],$$

on  $N$  representa el nombre total d'observacions o mesures.

L'efecte que la variància en les respostes instrumentals  $R$ ,  $\sigma_R^2$ , té sobre les estimacions  $b_0$  i  $b_1$  es pot trobar per aplicació directa dels principis de la propagació d'errors; les fórmules per a la seva estimació són:

$$s_{b_0}^2 = s_R^2 \sum c_i^2 / N \sum (c_i - c_m)^2$$

$$s_{b_1}^2 = s_R^2 / (\sum c_i - c_m)^2,$$

on  $s_R^2$  és un estimador no esbiaixat de  $\sigma_R^2$  (variància dels residuals) que és donat per:

$$s_R^2 = \{\sum (R_i - R_m)^2 - b_1^2 [\sum (c_i - c_m)^2]\} / (N - 2),$$

on  $c_m$  i  $R_m$  són, respectivament, els valors mitjans de les  $N$  concentracions i les  $N$  respostes.

Es pot comprovar que l'estimació de  $\beta_0$  (senyal de fons) millora en augmentar  $N$  i per a concentracions baixes dels patrons; l'estimació de  $\beta_1$  millora quan es cobreix un ventall ampli de concentracions dels patrons.

Els intervals de confiança per a  $\beta_0$  i  $\beta_1$  associats amb una probabilitat determinada  $P = 1 - \alpha$  ( $\alpha$ , nivell de significació) són donats per:

$$b_0 - [t(\alpha/2, n - 2)]S_{b_0} < \beta_0 < b_0 + [t(\alpha/2, n - 2)]S_{b_0}$$

## Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

$$b_1 - [t(\alpha/2, n - 2)]S_{b_1} < \beta_1 < b_1 + [t(\alpha/2, n - 2)]S_{b_1}.$$

Les incerteses associades en l'estimació de  $\beta_0$  i  $\beta_1$  impliquen que la recta de regressió no és única. Al contrari, s'obté una banda de regressió. Per a un valor determinat de  $c$ ,  $c^*$ , es pot calcular un interval de confiança per al valor de la mitjana que correspon a una resposta mitjana de rèpliques  $R^*$ ; per a un nivell de confiança  $(1 - \alpha)$ :

$$b_0 + b_1c^* - t_{\alpha/2}S_R [1/N + (c^* - c_m)^2/\Sigma(c_i - c_m)^2]^{1/2} < R^* < \\ < b_0 + b_1c^* + t_{\alpha/2}S_R [1/N + (c^* - c_m)^2/\Sigma(c_i - c_m)^2]^{1/2},$$

on  $t_{\alpha/2}$  és el valor de la distribució  $t$  amb  $N-2$  graus de llibertat i un nivell de significació  $\alpha$ . A la figura 2 es mostra de manera esquemàtica l'anomenada *banda de regressió*. L'interval de confiança de  $R^*$  és mínim quan  $c^* = c_m$ .

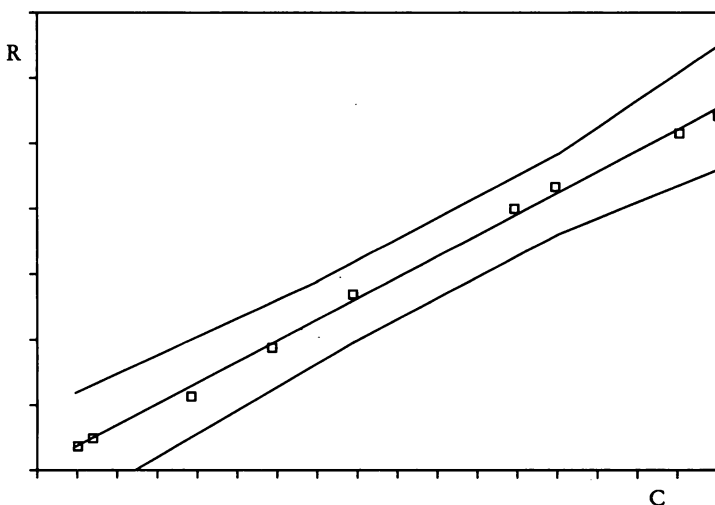


FIGURA 2. Banda de regressió.

Idealment, la corba ha de passar per l'origen; és a dir, que quan  $c = 0$  no hi hauria d'haver resposta analítica significativa. Això implicaria unes condicions difícils de trobar en la pràctica, en les quals el soroll de fons experimental i instrumental, així com qualsevol ti-

El calibratge dels instruments de mesura analítica: calibratge univariant

pus d'interferència no tindrien cap efecte sobre el senyal analític, és a dir, quan  $E(\beta_0) = 0$ . Si això es compleix, s'ha d'emprar el model  $R = \beta_1 c$  en lloc de l'equació que inclou  $\beta_0$ . De totes maneres, generalment és millor incloure  $\beta_0$  en el model, i en tot cas avaluar la seva significació estadística (per exemple, amb un test estadístic  $t$  de Student, per tal de veure si  $b_0$  és estadísticament diferent de zero).

### 6.2.1. Generalització matricial del model lineal (anàlisi multicomponent)

Suposem que la resposta analítica no sols depèn d'un dels components de la mostra sinó també dels altres; en aquest cas, hom escriurà:

$$R_i = \beta_1 c_{i1} + \beta_2 c_{i2} + \dots + \beta_k c_{ik},$$

on ara les  $c_{ik}$  són les concentracions dels  $k$  analits en els  $i = 1, 2, \dots, n$  patrons; el conjunt de respostes  $R_i$  es poden expressar en forma matricial en termes d'una matriu de coeficients  $\beta$  i d'una matriu de variables  $C$ :

$$\begin{pmatrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \\ \vdots \\ R_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & \dots & c_{1k} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & \dots & c_{2k} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ c_{n1} & c_{n2} & c_{n3} & \dots & c_{nk} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \beta_3 \\ \vdots \\ \beta_k \end{pmatrix}$$

o, en forma matricial reduïda:

$$R = C \beta.$$

La matriu de coeficients  $\beta$  pot estimar-se a partir de l'expressió:

$$b = (C'C)^{-1}C'R,$$

on  $C'$  és la matriu transposada de  $C$  i  $(C'C)^{-1}C'$  és la matriu pseudo-inversa de  $C$ .

Aquest model lineal generalitzat es pot estendre a respostes multicanal o multivariants, i es tractarà amb més detall en la discussió dels mètodes de calibratge multivariant.

### 6.3. VALIDACIÓ DEL MODEL LINEAL

---

#### 6.3.1. Coeficient de correlació $r$

$$r = \frac{\sum(c_i - c_m)(R_i - R_m)}{[\sum(c_i - c_m)^2 \sum(R_i - R_m)^2]^{1/2}}$$

Encara que està molt estès el càlcul del coeficient de correlació,  $r$ , no és convenient utilitzar-lo en la validació del model lineal, per diferents raons: *a*) aquests valors de  $r$  no es poden comparar quan s'han obtingut a partir de corbes amb patrons diferents, ja que  $r$  depèn de l'interval de calibratge; *b*) la forma de la recta ajustada pot canviar sense afectar  $r$ , i *c*)  $r$  no fa possible de realitzar comparacions quantitatives de la qualitat de l'ajust, ni tampoc indica si s'ajusta adequadament.

#### 6.3.2. Test $F$ sobre rèpliques

Si es fan rèpliques de les mesures  $R_i$ , es pot aplicar el test  $F$  següent:

$$F = s^2(\text{total})/s^2(\text{intra}) \longrightarrow F_{1-\alpha}(n-2, N-n),$$

on  $n$  és el nombre de patrons de concentració diferent i  $N$  el nombre de mesures totals;  $s^2(\text{intra})$  es refereix a la variància entre rèpliques i  $s^2(\text{total})$  a la variància total associada als residuals obtinguts en l'ajust minimoquadràtic. Quan el valor de  $F$  calculat és menor o igual que el tabulat per a un nivell de confiança  $1-\alpha$  i un nombre determinat de graus de llibertat, no hi ha cap raó per suposar que el model no és adequat (vegeu ANOVA més avall).

#### 6.3.3. Test $t$ sobre $b_1$

Es pot aplicar un test  $t$  per tal de veure si  $b_1$  (pendent) difereix significativament de zero, ja que en cas que  $b_1$  no difereixi significativament de zero (hipòtesi nula) no hi ha cap raó per a suposar que hi ha dependència lineal.

### 6.3.4. ANOVA per a models lineals

L'aplicació de l'anàlisi de la variància, ANOVA, permet detectar la manca d'ajust en una regressió, i, per tant, conèixer si el model escollit és el correcte. La millor utilització de l'anàlisi de la variància es fa quan es tenen determinacions replicades de les mesures o respostes analítiques.

La variació total observada en les respostes instrumentals  $R$  o variables  $y$  respecte a la seva mitjana és donada per l'expressió:

$$SS_T = \sum \sum (y_{ij} - y_m)^2,$$

on  $y_{ij}$  es refereix a una de les  $j$  mesures replicades corresponents a un valor particular de  $x_i$ , i on  $y_m$  és la mitjana de totes les mesures. Es pot realitzar la descomposició

$$(y_{ij} - y_m) = (y_{ij} - y_{mi}) + (y_{mi} - y_{ci}) + (y_{ci} - y_m)$$

← residual →

on  $y_{mi}$  és la mitjana de les rèpliques  $y_{ij}$  corresponents a un valor particular de  $x_i$ , i  $y_{ci}$  és el valor de  $y$  en aquest mateix valor de  $x_i$  calculat a partir de la funció de regressió trobada. El significat de tot això queda reflectit en la representació gràfica de la figura 3.

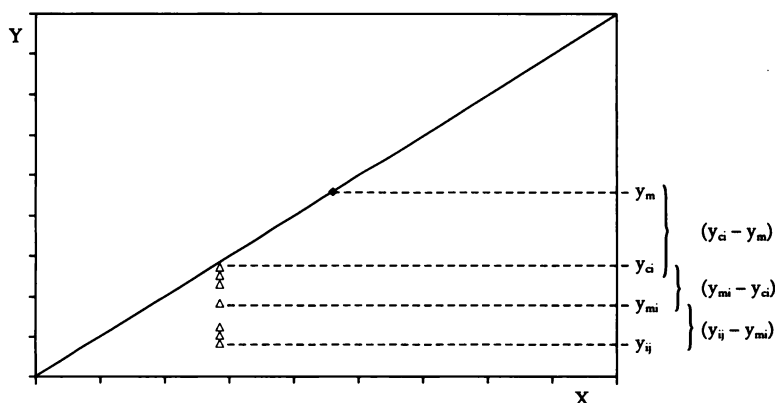


FIGURA 3. Representació de la descomposició que es porta a terme per tal de fer l'anàlisi de la variància.

## Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

En elevar al quadrat l'expressió anterior i sumar respecte a  $i$  i a  $j$ , queda:

$$SS_T = \sum \sum (y_{ij} - y_{mi})^2 + \sum n_i (y_{mi} - y_{ci})^2 + \sum n_i (y_{ci} - y_m)^2$$

$$\begin{array}{c} \longleftarrow SS_R \longrightarrow \\ \longleftarrow SS_{PE} \longrightarrow \quad \longleftarrow SS_{LOF} \longrightarrow, \quad \longleftarrow SS_{REG} \longrightarrow \end{array}$$

on  $SS_R$  representa la variació residual,  $SS_{REG}$  la variació explicada per la regressió,  $SS_{PE}$  la variació associada a l'error aleatori (rèpliques),  $SS_{LOF}$  la variació associada a la manca d'ajust (*lack of fit*), és a dir, a la variació no explicada ni pel model ni per l'error aleatori;  $j = 1, 2, \dots, n_i$ ;  $n_i$  és el nombre d'observacions replicades sobre  $x_i$ .

D'aquesta manera, la variació total a  $y$  se separa en dos components:  $SS_{REG}$ , que és la variació que pot atribuir-se a la línia de regressió, i  $SS_R$ , que és la variació residual que mesura la variació que no pot explicar-se per la línia de regressió.

Quan es disposa de mesures replicades, la variació residual pot separar-se en dos termes més:

- 1) Un component que mesura la variació deguda a la incertesa experimental pura, que és la suma d'errors purs,  $SS_{PE}$ .
- 2) Un component que mesura la variació de les mitjanes de cada grup de rèpliques  $y_{mi}$ , respecte a la línia de regressió i que s'anomena  $SS_{LOF}$ , suma de quadrats per manca d'ajust (*lack of fit*).

Es pot construir la taula ANOVA per als models lineals de la manera següent:

### Anàlisi de la variància

Causa de variació	SS suma de quadrats	g. ll. graus de llibertat	MS mitjana de quadrats	valor de F
Regressió	$SS_{REG}$	1	$MS_{REG}$	$MS_{REG}/MS_R$
Residual	$SS_R$	$n - 2$	$MS_R$	
Manca d'ajust	$SS_{LOF}$	$k - 2$	$MS_{LOF}$	$MS_{LOF}/MS_{PE}$
Error pur	$SS_{PE}$	$n - k$	$MS_{PE}$	
Total	$SS_T$	$n - 1$		

En aquesta taula, les mitjanes de quadrats,  $MS$ , s'obtenen per divisió de la suma de quadrats,  $SS$ , pels graus de llibertat corresponents. Aquestes mitjanes de quadrats són estimacions de les variàncies.  $MS_{PE}$  és una estimació de l'error pur  $\sigma^2$ .  $MS_{LOF}$  serà una estimació de  $\sigma^2$ , només en el cas d'haver escollit el model correcte.

El procediment usual per a examinar la manca d'ajust és comparar el valor de  $F = MS_{LOF}/MS_{PE}$  amb la distribució  $F$  amb  $k - 2$  i  $n - k$  graus de llibertat. Quan el quocient és gran (quan  $MS_{LOF}$  és significativament més gran que  $MS_{PE}$ ), es conclou que el model no és adequat, ja que la variació observada entre les mitjanes del grup de rèpliques i la línia ajustada no pot explicar-se en termes d'incertesa experimental pura.

Quan les dues estimacions independents de  $\sigma^2$ ,  $MS_{LOF}$  i  $MS_{PE}$  són del mateix ordre, el model es compleix i la variància combinada  $MS_R$  pot utilitzar-se com a estimació de  $\sigma^2$  en els càlculs posteriors.

### 6.3.5. Estudi dels residuals

Els residuals es defineixen com la diferència entre la resposta observada,  $R_i$ , i la resposta ajustada o calculada pel model,  $R_C$ :

$$e_i = R_i - R_C; i = 1, 2, \dots N.$$

L'estudi dels residuals pot mostrar si les assumpcions inicials es compleixen, o si el model és inadequat. En cas d'un ajust correcte, la representació gràfica dels residuals en forma d'histograma s'assemblarà a la distribució d'observacions aleatòria de mitjana zero. Moltes vegades els residuals es representen en funció de la variable independent  $c$ . Si les assumpcions inicials es compleixen, la representació dels residuals  $e$  en funció de les concentracions respectives  $c$ , resulta en una banda horitzontal (figura 4a).

Les anormalitats en el model o en les dades donen bandes de residuals diferents. Tres casos freqüents, que no donen banda horitzontal, són:

— Cas I (figura 4b): suggereix que les variàncies a  $R_i$  no són constants, per la qual cosa es necessita un procediment d'ajust de corbes per mínims quadrats ponderats (vegeu més avall).

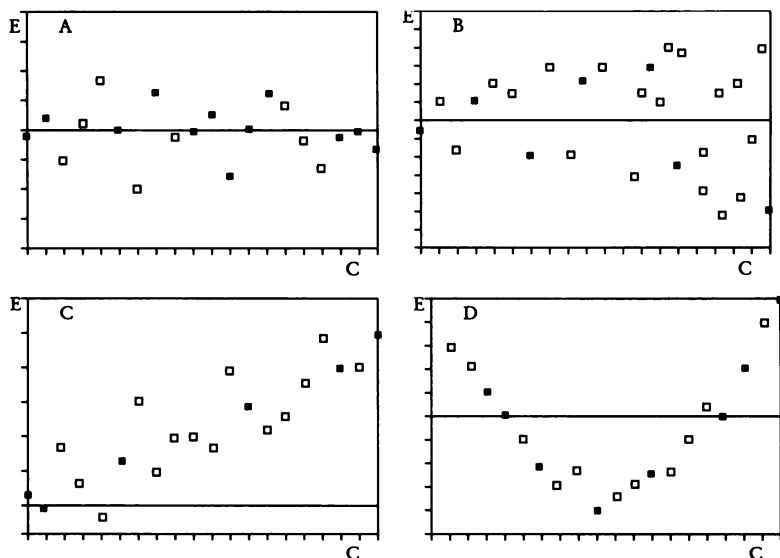


FIGURA 4. Representació dels errors respecte a la concentració (variable independent): *a*) distribució aleatòria amb homocedasticitat; *b*) distribució aleatòria amb heterocedasticitat; *c*) efecte lineal de la variable independent sobre els residuals; *d*) residuals quan el model postulat no és l'adequat.

— Cas II (figura 4c): indica que la variable independent (la concentració) té un efecte lineal sobre els residuals.

— Cas III (figura 4d): mostra que el model necessita termes addicionals de grau superior, per exemple un terme quadràtic  $c^2$ .

Els residuals també es poden representar respecte als valors modelats de les respostes,  $R_c$ . El compliment del model i les assumpcions respecte a  $R_c$  seran certes en cas d'obtenir una banda horitzontal. Si es troben bandes com les mostrades anteriorment (residuals  $e$  respecte a les respostes calculades  $R_c$ ), se'n dedueix: cas I, el mateix que quan considerem els residuals  $e$  respecte a les concentracions  $c$ ; cas II, la representació mostra desviacions del model proposat, desviacions que són negatives amb els valors baixos de  $R$  i positives amb els valors alts de  $R$ ; això pot ésser causat per errors experimentals o per falta d'algun terme en el model. El cas III suggereix la necessitat de més termes en el



El calibratge dels instruments de mesura analítica: calibratge univariant

model, o d'una transformació de la resposta  $R$ . Quan els residuals han estat obtinguts a partir d'unes dades adquirides durant un temps llarg, és recomanable fer la representació en funció del temps.

Tot el que s'ha dit, no només és vàlid respecte a l'anàlisi de les corbes de calibratge analítiques, sinó també per a qualsevol altre procediment d'examen dels residuals en proposar un determinat model matemàtic en un experiment. La construcció de l'anomenada *corba de calibratge* és un cas particular dels procediments de modelat matemàtic general i de l'estimació de paràmetres presents en moltes àrees de la ciència i de l'enginyeria.

#### 6.4. REGRESSIÓ INVERSA. CALIBRATGE TRADICIONAL I CALIBRATGE INVERS. CALIBRATGE DIRECTE I CALIBRATGE INDIRECTE

---

Un cop s'ha construït la corba analítica correctament, la quantitat o concentració d'un analit en una mostra desconeguda es determina a partir del valor de la resposta obtinguda en l'anàlisi,  $R_s$ , per interpolació. Aquest procés s'anomena també *regressió inversa*.

$$R = b_0 + b_1c \longrightarrow c = (R - b_0)/b_1$$

El valor de la concentració de l'analit pot estimar-se a partir de la seva resposta  $R_s$  i a partir del model, que donarà  $c_s^m$ . El valor vertader  $c_s$  estarà acotat per dos valors,  $c_s^l$  i  $c_s^u$ . Aquests valors es troben per intersecció dels dos límits de la banda de regressió i de la línia recta  $R = R_s$  (figura 5).

La precisió de l'estimació depèn de la qualitat de la línia ajustada i també de la precisió associada a la mesura  $R_s$ . El càlcul precís de l'error comès en la predicció és complex, i generalment es fa aproximadament a partir d'equacions simplificades. Quan s'utilitzen  $n$  observacions en la construcció de la corba de calibratge, i s'obtenen  $m$  respostes replicades d'una mostra desconeguda amb un valor mitjà de  $R_s$ , la quantitat d'analit a la mostra és donada per l'equació:

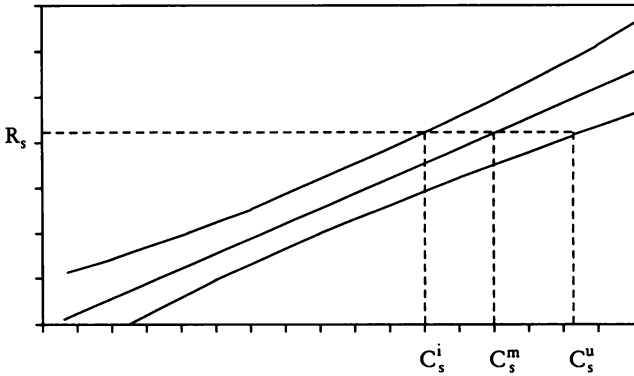


FIGURA 5. Efecte de la banda de regressió en l'estimació de  $c_s$ .

$c_s = c_s^m \pm t s_c$  ( $t$  de Student per a  $n + m - 3$  graus de llibertat i un nivell de confiança  $1 - \alpha$ )

$$c_s^m = (R_s - b_0)/b_1$$

$$s_c = s_R/b_1 [1/m + 1/n + (R_s - R_m)/(b_1^2 \sum (c_i - c_m)^2)]^{1/2},$$

on  $R_m$  és la mitjana de les respostes de les  $n$  observacions,  $c_m$  és la mitjana de les concentracions de les  $n$  observacions,  $b_1$  és l'estimació de  $\beta_1$  i  $s_R^2$  és la variància associada a les mesures o respostes instrumentals.

L'interval més petit de  $c$  es troba quan  $R = R_m$ . L'equació donada és en realitat una simplificació de l'equació rigorosa, ja que implica suposar que  $s_b^2 = 0$ , però pot emprar-se de manera aproximada.

#### 6.4.1. Calibratge tradicional o clàssic versus calibratge invers

Fins ara només s'ha fet referència al procediment de calibratge clàssic o tradicional, en el qual es considera que les respostes analítiques  $R$  són les variables dependents  $y$  i que les concentracions analítiques  $c$  són les variables independents  $x$ . Aquesta distinció és una mica artificial, ja que es podria fer justament al revés. De fet, des d'un punt de vista analític, estem interessats en la

predicció de les concentracions desconegudes  $c$  a partir de les respostes mesurades  $R$ , i no a l'inrevés, com es pressuposa en el mètode clàssic o tradicional. Pel que fa als errors, hom no pot considerar sempre certa l'assumpció que aquests són més grans per a les mesures de la resposta analítica que per a les concentracions dels patrons. Hi ha casos on les concentracions dels patrons emprats també porten associades un cert error. Les diferències entre les dues aproximacions, la del calibratge clàssic i la del calibratge invers, està relacionada amb les dues maneres diferents d'utilitzar el model de calibratge, de manera causal en el procés de calibratge i de manera predictiva quan s'estimen les concentracions desconegudes: per a modelar o bé per a predir. Això equival a dir que la regressió es fa de les concentracions respecte a les respostes, o bé que es fa de les respostes respecte a les concentracions.

Per al calibratge univariant es pot escriure la predicció de la concentració de dues maneres diferents, segons que s'utilitzi el mètode clàssic o el calibratge invers:

$$c \text{ (clàssic)} = c_m + (s_c^2 / \text{cov}(R, c)) (R - R_m)$$

$$c \text{ (invers)} = c_m + (\text{cov}(R, c) / s_R^2) (R - R_m).$$

A la figura 6 es mostra un exemple de les diferents representacions gràfiques obtingudes quan s'apliquen els mètodes de regressió tradicional i de regressió inversa sobre un mateix grup de dades. Observant els residuals en ambdós casos, es pot veure que el calibratge invers dóna, en general, millors resultats, millor capacitat predictiva, menors residuals i menor error quadràtic mitjà, MSE, que el calibratge pel mètode clàssic. Les prediccions «inverses» estan estabilitzades contra el soroll de fons en les dades de calibratge, ja que totes les prediccions s'encongeixen cap a l'estimació del centre de la població. Per això, per a les mostres que tenen valors de  $y$  més grans que la mitjana, les prediccions són sistemàticament massa petites, i al contrari, per a mostres amb valors baixos de  $y$ , les prediccions són sistemàticament massa elevades. De totes maneres, les diferències entre els dos procediments de calibratge són petites i no s'han d'exagerar. Quan les dades s'ajusten bé al model, les dues aproximacions donen pràcticament els mateixos resultats.

## Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

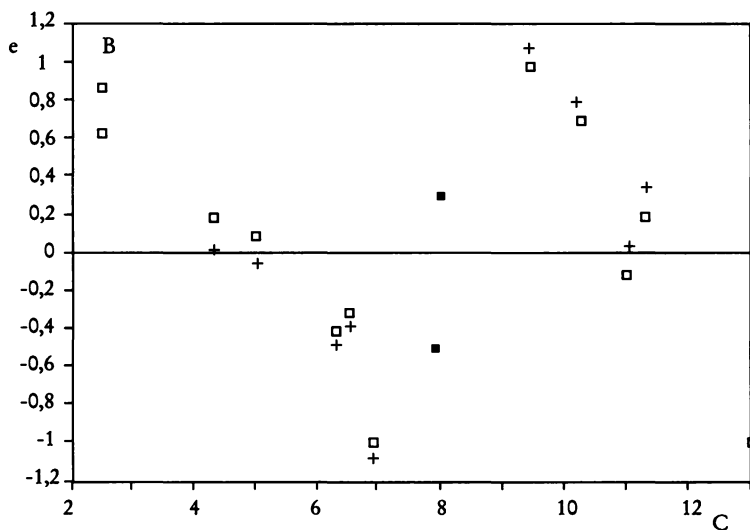
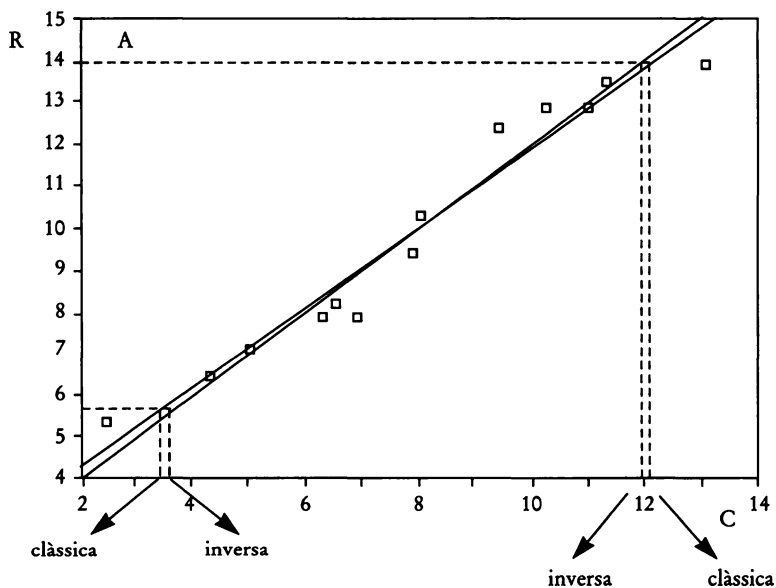


FIGURA 6. A) Representació gràfica de les regressions clàssica i inversa. B) Representació gràfica dels residuals ( $\square$  clàssica, + inversa).

#### 6.4.2. Calibratge directe versus calibratge indirecte

La utilització de l'un o de l'altre tipus de calibratge depèn de la informació disponible prèviament. El calibratge directe significa que els paràmetres del model es coneixen *a priori* i poden utilitzar-se directament en la predicció. Per exemple, aquest és el cas quan el que es pretén és la resolució directa d'espectres coneguts que es troben superposats. Quan es coneixen les respostes analítiques de tots els constituents rellevants i les mesures es comporten de manera lineal, aleshores el model de barreja lineal pot resoldre's directament; això és el que ocorre en situacions simples d'anàlisi de solucions amb pocs constituents a concentracions baixes per espectroscòpia d'absorció; però en moltes situacions analítiques no es poden utilitzar aquests models de calibratge totalment causal, ja que hi ha interferències no identificades, respostes no lineals, o bé els diversos constituents presents interaccionen entre ells i canvien les seves característiques.

Per altra banda, el calibratge indirecte es refereix al cas quan els paràmetres del model s'han d'estimar en el mateix procés de calibratge. Aquest tipus de calibratge pot necessitar moltes dades experimentals per a permetre l'estimació estadística dels paràmetres desconeguts en el model de calibratge. Hi ha situacions intermèdies entre aquestes dues, on alguns dels paràmetres són coneguts *a priori*, mentre que d'altres s'estimen a partir de les dades de calibratge.

#### 6.5. LÍMIT DE DETECCIÓ

---

A la figura 7, la intersecció de la banda de regressió i de l'eix vertical defineix un camp de respostes obtingudes a partir d'una mostra sense analit,  $c = 0$ , i per a un cert nivell de confiança. Les respostes menors que el punt d'intersecció donen com a resultats, per tant, concentracions negatives.

Una resposta d'un blanc  $R_b$  estarà associada a un interval  $[0, c_b^u]$ , on  $c_b^u$  és el límit superior del valor veritable  $c_b$ , corresponent a  $R_b$ .

$$c_b^u = c_b + t_{s_c} = 0 + t(s_R/b_1) [1/m + 1/n + (R_b - R_m)/(b_1^2 \sum (c_i - c_m)^2)]^{1/2}$$

Amb un nivell de confiança  $(1 - \alpha)$ , la probabilitat que un blanc produeixi un senyal més gran o igual que  $R_b$  és  $\alpha/2$ . Si això és un risc acceptable, aleshores la mínima quantitat detectable d'analit és

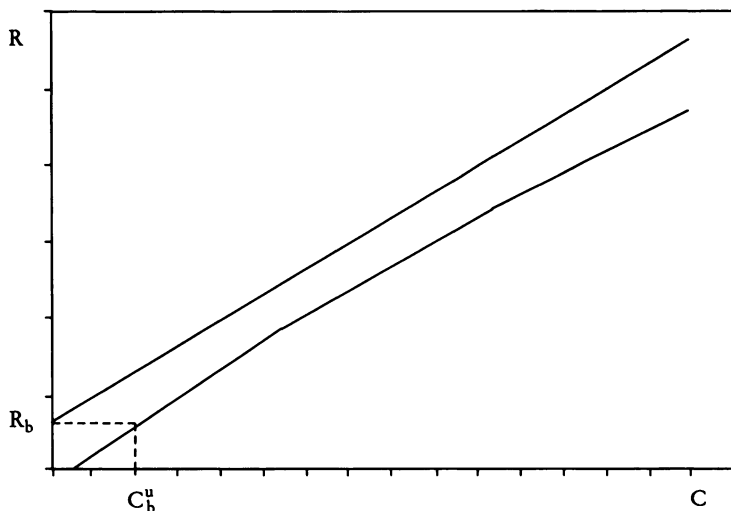


FIGURA 7. Límit de detecció.

$c_b^u$ , que és el límit de detecció. La presència d'una quantitat d'anàlit més petita que aquesta no es pot verificar. L'interval de confiança per a  $c_b$  depèn del valor de  $R_b$ . Així, doncs, el límit de detecció pot trobar-se a partir de la quantitat  $c_b$  obtinguda per utilització de l'equació del càlcul de  $c$ , en la regressió inversa, associada a una resposta  $R_b$ , per un determinat nivell de confiança.

#### 6.6. HETEROCEDASTICITAT I MÍNIMS QUADRATS PONDERATS (RESPOSTES AMB VARIÀNCIES DIFERENTS)

Quan ens trobem en el cas *b* de la figura 4 (anàlisi de residuals), on les variàncies a  $R_i$  no són iguals en tot el camp de concentracions,  $c$ , estudiat, es diu que les dades són heterocedàstiques. Hi ha uns valors de  $R$  que són més precisos que els altres. La utilització dels mètodes de mínims quadrats ordinaris no és vàlida. La suma de quadrats a minimitzar s'ha de ponderar.

$$SS = \sum (R_i - \beta_0 - \beta_1 c)^2 / \sigma^2_{R_i}$$

## El calibratge dels instruments de mesura analítica: calibratge univariant

Els valors de  $\beta_0$  i  $\beta_1$  que minimitzen la funció anterior s'estimen a partir dels  $b_0$  i  $b_1$ , trobats amb les equacions:

$$b_1 = [(\sum w_i)(\sum w_i c_i R_i) - (\sum w_i c_i)(\sum w_i R_i)] / [(\sum w_i)(\sum w_i c_i^2) - (\sum w_i c_i)^2]$$

$$b_0 = [(\sum w_i R_i) - b_1(\sum w_i c_i)] / \sum w_i$$

on els factors de ponderació  $w_i = 1/s_{Ri}^2$  són les aproximacions a  $1/\sigma_{Ri}^2$ . La banda de regressió obtinguda quan la variància a  $R$  augmenta en fer-ho també  $R$  es mostra a la figura 8:

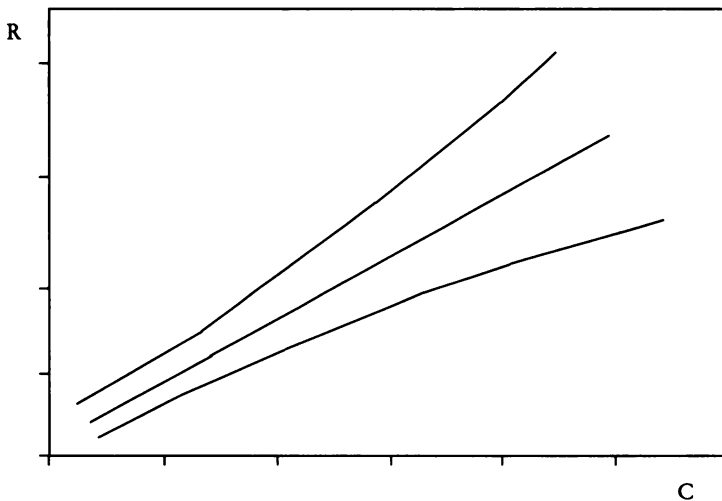


FIGURA 8. Banda de regressió per a dades heterocedàstiques.

Els intervals de confiança s'obtenen per inclusió adequada dels termes de ponderació en les equacions obtingudes prèviament pel mètode de mínims quadrats no ponderats; els pesos es poden normalitzar de manera que la seva mitjana sigui igual a una constant de normalització, per exemple, igual a 1. Això s'aconsegueix transformant cada pes antic  $w_i$  en un de nou  $w'_i$ :

$$w'_i = N (w_i / \sum w_i),$$

Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

Una altra manera d'enfocar el problema de la manca d'uniformitat de la variància és mitjançant una transformació adequada de les dades. Aquesta transformació depèn del tipus de funció de variància, és a dir, de com varia  $s_R^2$  en funció de la resposta. Per exemple, en el cas que la variància sigui proporcional a la resposta, una transformació arrel quadrada de les dades dona una variància constant

$$\sqrt{y} = b_0 + b_1 \sqrt{x},$$

o en el cas en què la variància és proporcional als quadrats de les respostes, és millor emprar la transformació logarítmica

$$\log y = b_0 + b_1 \log x.$$

En aquests casos, ambdues variables  $y$  i  $x$  són transformades per evitar que la línia recta es converteixi en una representació no lineal.

## 6.7. MODEL LINEAL QUAN LES DUES VARIABLES ESTAN SUBJECTES A ERROR. MÍNIMS QUADRATS RIGOROSOS

---

Els models lineals proposats fins ara no són aplicables en el cas que les dues variables estiguin sotmeses a errors. Aquesta situació ocorre, per exemple, en el cas que els errors de les dues variables estiguin correlacionats. En el model:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_i$$

trobarem els valors del  $b_0$  i  $b_1$ , estimacions dels paràmetres  $\beta_0$  i  $\beta_1$ , a partir de la minimització de la suma de quadrats  $SS$ , definida ara com:

$$SS = \sum (y_i - b_0 - b_1 x_i)^2 / (s_{y_i}^2 + b_1^2 s_{x_i}^2).$$

Precisament, quan  $s_{x_i}^2 = 0$  i  $s_{y_i}^2 = s^2$  (dades homocedàstiques), ens trobem en el cas anterior dels mínims quadrats ordinaris. També, quan  $s_{x_i}^2 = 0$  o  $s_{x_i}^2 \ll s_{y_i}^2$  i les variàncies a  $y_i$  i  $s_{y_i}^2$  no són iguals, ens trobem en el cas dels mínims quadrats ponderats (dades heterocedàstiques). La resolució de l'equació anterior referida al cas en què les dues variables estan sotmeses a error és més complicada que en els casos anteriors, ja que la funció mínimoquadràtica no és lineal res-



El calibratge dels instruments de mesura analítica: calibratge univariant

pecte als paràmetres  $b_0$  i  $b_1$ . Això complica relativament les coses, i bé s'ha de recórrer a sistemes iteratius de minimització (vegeu-ho més avall per al cas de calibratge no lineal), o bé s'han d'utilitzar certes tècniques, com la proposada per Wald, d'agrupament de conjunts de dades [2].

Hi ha casos en què l'anàlisi de regressió es fa amb dades que contenen errors, tant a les  $x$  com a les  $y$ . També en les tècniques de calibratge analític aquest pot ésser el cas, ja que els estàndards es preparen a partir de pesada, dilució, etc., i les seves concentracions poques vegades es coneixen de manera exacta. Generalment, s'ignoren aquests errors, ja que se suposa que són més petits que els associats a la mesura instrumental. De totes maneres, aquest procediment no es pot considerar totalment correcte. En el futur, probablement es farà més ús dels mètodes alternatius esmentats, que, com el seu nom indica, són més rigorosos.

## 6.8. CALIBRATGE NO LINEAL

---

Com ja s'ha esmentat, es troben amb relativa freqüència casos de calibratge no lineal en anàlisi instrumental, per exemple, en espectroscòpia d'emissió i en fluorescència de raigs X. L'aproximació més simple, en aquests casos, és la que assumeix la linealitat en intervals curts de la corba de calibratge, que queda així dividida en petites seccions [3]. Altres vegades, el que es fa és tractar d'ajustar polinomis d'ordre superior, per exemple:

$$R = \beta_0 + \beta_1 c + \beta_2 c^2.$$

Aquest cas, però, no es pot considerar no lineal en els paràmetres  $\beta$ , i és un cas de model lineal d'ordre superior a 1, o model curvilini de segon ordre. Per tal d'evitar la confusió en les denominacions, cal distingir clarament què és allò que es considera en realitat un model no lineal en els paràmetres.

### 6.8.1. Tipus i exemples de models lineals en els paràmetres

Anomenarem *models lineals en els paràmetres* els que responen a formulacions generals del tipus:

Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

$$Y = \beta_0 Z_0 + \beta_1 Z_1 + \beta_2 Z_2 + \dots + \beta_p Z_p + \text{error}$$

$$\text{on } Z_0 = 1 \text{ i } Z_j = Z_j(X_1, X_2, \dots, X_k),$$

i els *models no lineals* seran els que no responen a aquesta formulació general.

Exemples:

1) Quan  $p = 1$ ,  $Z_1 = X_1$ , tenim model lineal d'ordre 1 amb una variable independent:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \text{error}.$$

2) Quan  $p = k$ , i  $Z_j = X_j$ , tenim un model lineal d'ordre 1 amb  $k$  variables independents o predictors:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k + \text{error}.$$

3) Quan  $p = 3$  i  $Z_1 = X$ ,  $Z_2 = X^2$  i  $Z_3 = X^3$ , el model és d'ordre 3 i tenim una sola variable independent:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X + \beta_2 X^2 + \beta_3 X^3 + \text{error}.$$

4) Models lineals per transformació:

$$Z_1 = 1/X_1, Z_2 = 1/X_2, p = 2,$$

$$Y = \beta_0 + \beta_1(1/X_1) + \beta_2(1/X_2) + \text{error},$$

$$Z_1 = \ln X_1, Z_2 = \ln X_2, p = 2,$$

$$Y = \beta_0 + \beta_1 \ln X_1 + \beta_2 \ln X_2 + \text{error},$$

$$Z_1 = (X_1)^{1/2}, Z_2 = (X_2)^{1/2},$$

$$Y = \beta_0 + \beta_1(X_1)^{1/2} + \beta_2(X_2)^{1/2} + \text{error}.$$

### 6.8.2. Models no lineals que són intrínsecament lineals

Exemples:

1) El model multiplicatiu  $Y = \alpha X_1^\beta X_2^\Sigma X_3^\mu$ .

$$\ln Y = \ln \alpha + \beta \ln X_1 + \Sigma \ln X_2 + \mu \ln X_3 + \ln (\text{error})$$

2) El model exponencial  $Y = e^{\beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2}$ .

$$\ln Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \ln (\text{error})$$

3) El model recíproc  $Y = 1/(\beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \text{error})$ .

$$1/Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \text{error}$$

### 6.8.3. Models que són intrínsecament no linealitzables en els paràmetres

Exemples:

$$Y = \alpha + (0,49 - \alpha) \exp(-\beta(x - 8)) + \text{error}$$

$$W = \alpha(1 - \beta e^{-kx}) + \text{error}$$

$$Y = \Phi_1 \log(\Phi_2 X + \Phi_3) + \text{error}$$

$$Y = \exp[-\Phi_1 X_1 \exp[-\Phi_2(1/X_2 - 1/620)]] + \text{error}$$

$$Y = \phi_1 X^{\phi_2} + \text{error}$$

$$Y = \phi_1(1 - \exp(-\phi_2 t)) + \text{error}$$

Per als models no linealitzables en els paràmetres, s'escriu l'expressió general:

$$Y = f(\Sigma_1, \Sigma_2, \Sigma_3, \dots, \Sigma_k; \phi_1, \phi_2, \dots, \phi_p) + \text{error}$$

$$Y = f(\Sigma, \phi) + \text{error},$$

Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

on les  $\Sigma$  són les variables independents i les  $\phi$  són els paràmetres del model no lineal. La funció quadràtica a minimitzar es defineix com sempre:

$$SS(\phi) = \sum (Y_i - f_i(\Sigma, \phi))^2,$$

on  $Y_i$  és la resposta analítica en el punt experimental  $i$ .

El valor de la funció  $f_i$  en un punt qualsevol  $i$  es pot aproximar fent servir la fórmula de Taylor (primer ordre) al voltant d'uns valors inicials dels paràmetres  $\phi_0$ .

$$Y_i = f_i(\Sigma, \phi_0) + \sum (\delta(f(\Sigma, \phi)) / \delta(\phi_i))_{\phi} (\phi_i - \phi_0)$$

Això és precisament un sistema d'equacions lineal que es pot resoldre per  $(\phi_i - \phi_0)$ . A partir d'aquesta solució es torna a realitzar una nova aproximació i a trobar un nou valor dels paràmetres  $\phi$ , fins a arribar a una solució satisfactòria (convergència). La solució, doncs, és iterativa. Els mètodes més emprats en la resolució del problema de la regressió no lineal són els de cerca directa, el simplex seqüencial i sobretot el de Newton Raphson amb l'algorisme modificat de Marquardt [4].

## 6.9. DIAGNÒSTICS D'ABERRANTS I REGRESSIÓ ROBUSTA

---

El mètode de mínims quadrats descrit fins ara és el procediment emprat generalment en els processos de calibratge. No obstant això, la possible presència de punts «aberrants» (*outliers*) té una influència notable en les estimacions fetes per mínims quadrats i, per tant, es poden obtenir estimacions errònies del pendent i de l'ordenada a l'origen de la recta ajustada. A la figura 9 es mostra un exemple on la presència d'un punt aberrant modifica considerablement la posició de la millor recta ajustada per mínims quadrats (aquest punt es diu que produeix un efecte d'alçaprem, *leverage*, de la recta).

Pot argüir-se que els aberrants poden descobrir-se a partir de l'examen dels residuals, però això, malauradament, no sempre és cert; per exemple, a la figura anterior el punt aberrant no té un residual que sigui especialment més gran que el dels altres punts experimentals. Una solució possible a aquest problema és realitzar un

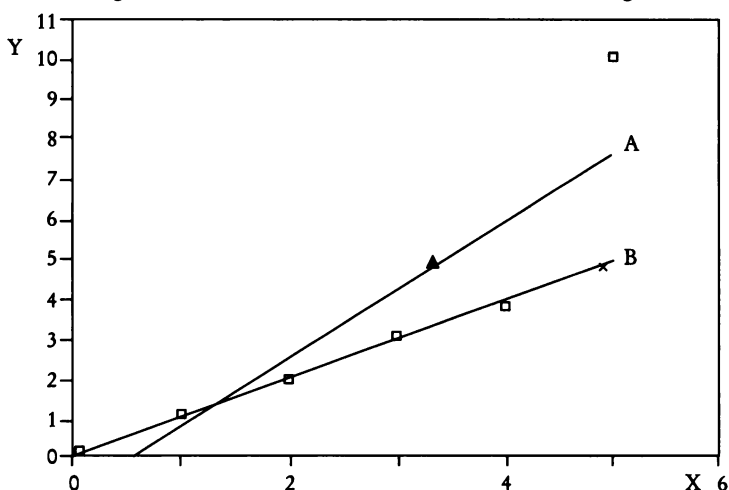


FIGURA 9. Rectes de calibratge obtingudes a partir de les dades de la taula 1 (conjunt de dades 1): a) tenint en compte el resultat ( $y = 0,08 + 0,96x$ ), b) sense tenir-lo en compte ( $y = -0,90 + 1,69x$ ).

diagnòstic d'aberrants. Això es pot fer a partir d'estadístics que centren la seva atenció en les observacions que tenen una influència gran sobre els estimadors minimoquadràtics. Un exemple d'aquests diagnòstics és el que es basa en la distància al quadrat de Cook, el qual mesura la variació dels coeficients de regressió que es produeix si s'omet la observació  $i$ :

$$CD^2(i) = [\sum(y_{ij} - y_{ij}(i))^2] / 2s_y^2 \text{ per a tot } j \neq i,$$

on  $(i)$  a  $CD^2$  indica que és l'observació  $i$  la que s'exclou en el càlcul de  $CD$ ;  $y_{ij}$  i  $y_{ij}(i)$  són, respectivament, els valors calculats de  $y_j$ , quan es consideren tots els punts de la recta i quan s'exclou el punt  $i$ . Així es calculen tantes  $CD^2$  com observacions  $i$  es tenen. La distància de Cook ( $CD$ ) considera les variacions de tots els residuals quan s'omet l'observació  $i$ . Un valor alt de  $CD^2(i)$  indica que l'observació  $i$  té una influència gran en els estimadors minimoquadràtics. Se sol considerar que un  $CD^2(i) \geq 1$  és un valor gran. Els valors de  $CD^2$  per als punts de la figura 9 es donen a la taula 1 [5]. Per a les dades de la taula, el valor de  $CD^2$  es més gran que 1 només per al punt 6, que és el punt aberrant; aquest punt empeny la

Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

recta ajustada cap a la seva nova posició, és a dir, cap amunt (*leverage point*).

Com es pot veure, la distància de Cook és molt sensible als aberrants en els extrems del camp obert per les dades, però és insensible envers els aberrants de la meitat de la línia. Això pot observar-se en el segon grup de dades de la taula següent, on s'ha introduït el punt aberrant a la meitat de la línia (punt 4). A més, el procediment basat en les distàncies de Cook no funciona quan hi són presents més d'una observació aberrant, ja que la influència d'un cert punt pot quedar emmascarada per la d'un altre punt.

TAULA 1

Punt núm.	Dades 1			Dades 2		
	<i>x</i>	<i>y</i>	$CD^2(i)$	<i>x</i>	<i>y</i>	$CD^2(i)$
1	0,0	0,0	0,296	0,0	0,0	0,055
2	1,0	1,1	0,009	1,0	1,1	0,018
3	2,0	2,0	0,010	2,0	2,0	0,015
4	3,0	3,1	0,050	3,0	10,0	0,441
5	4,0	3,8	0,407	4,0	3,8	0,080
6	5,0	10,0	2,192	5,0	5,1	0,271

### 6.9.1. Mètodes de regressió robusta

Els mètodes de regressió robusta es troben menys afectats per les observacions atípiques o aberrants que els mètodes de regressió tradicionals. Els mètodes de regressió robusta més utilitzats són els que es basen en l'ús de la mediana. Aquests mètodes tenen un punt crític (*breakdown*) més gran que els mètodes tradicionals LS (*least-squares* = mínims quadrats). El *punt crític* es defineix com aquell percentatge d'aberrants que es pot tolerar sense afectar la línia ni els seus paràmetres estimats. En el cas del mètode tradicional, el punt crític és del 0 %, ja que àdhuc un sol punt aberrant (*outlier*) té una influència gran en els estimadors.

El calibratge dels instruments de mesura analítica: calibratge univariant

### 6.9.1.1. Mètode de la mediana única (*single median method, SM*)

En aquest mètode, el paràmetre  $b_1$  (el pendent de la recta) es determina de la manera següent: es calculen tots els pendents entre tots els parells,  $(C_n^2)_{i,j}$ , de dades; la mediana d'aquests pendents és el nou estimador del pendent:

$$b_1 = \text{med } (y_j - y_i) / (x_j - x_i) \text{ per a } 1 \leq j < i \leq n.$$

Amb aquesta estimació robusta del pendent es calcula l'ordenada a l'origen  $b_0$ :

$$b_0 = \text{med } (y_i - b_1 x_i).$$

Pot demostrar-se que aquest mètode té un punt crític del 29 %. Quan s'aplica a les dades de la figura, la recta ajustada és:

$$y = 0,0 + 1,03x.$$

El punt aberrant té ara un residual molt més gran que abans i, per tant, és fàcilment detectable. De totes maneres, quan hi ha dos aberrants (taula 2, conjunt de dades 3), la contaminació introduïda per aquests aberrants és massa gran per a poder tenir bons estimadors.

### 6.9.1.2. Mètode de la mediana repetida (*repeated median method, RM*)

Aquest mètode és una millora de l'anterior, ja que el punt crític s'eleva fins a un 50 %. Els estimadors del pendent i de l'ordenada són:

$$b_1 = \text{med } \text{med } (y_j - y_i) / (x_j - x_i) \\ i, j \neq i$$

$$b_0 = \text{med } (y_j - b_1 x_i) \\ i$$

Aquest procediment s'explica a la figura 10 amb les dades de la taula 2: a cada punt  $i$  es calcula la mediana dels pendents entre aquest punt i tots els altres punts  $j$  ( $j \neq i$ ), és a dir, es troba la mediana  $b_1(i)$ . S'obtenen d'aquesta manera  $n$  medianes (una per cada punt  $i$ ) i la mediana d'aquestes  $n$  medianes, és a dir,  $\text{med}(\text{med } b_1(i))$  és l'es-

Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

TAULA 2

*Comparació dels mètodes de regressió robusta\**

Punt núm.	Dades 1		Residuals			
	x	y	LS	SM	RM	LMS
1	0,0	0,0	0,90	0,00	-0,03	0,00
2	1,0	1,1	0,30	0,07	0,06	0,07
3	2,0	2,0	-0,49	-0,07	-0,06	-0,07
4	3,0	3,1	-1,08	0,00	0,03	0,00
5	4,0	3,8	-2,07	-0,33	-0,29	-0,33
6	5,0	10,0	2,44	4,83	4,89	4,83

*Paràmetres de calibratge*

$b_0$	-0,90	0,00	0,03	0,00
$b_1$	1,69	1,03	1,02	1,03

Punt núm.	Dades 3		Residuals			
	x	y	LS	SM	RM	LMS
1	0,0	0,0	1,19	0,45	0,00	0,00
2	1,0	1,1	0,07	-0,45	0,00	0,07
3	2,0	2,0	-1,26	-1,55	-0,20	-0,07
4	3,0	3,1	-2,38	-2,45	-0,20	0,00
5	4,0	10,0	2,30	2,45	5,60	5,87
6	5,0	10,0	0,08	0,45	4,50	4,83

*Paràmetres de calibratge*

$b_0$	-1,19	-0,45	0,00	0,00
$b_1$	2,22	2,00	1,10	1,03

\* De l'anglès, LS = *least-squares*, SM = *single median*, RM = *repeated median*, LMS = *least median squares*. (Vegeu la referència 5.)



timador del pendent pel mètode de la mediana repetida. A partir d'aquest pendent robust  $b_1$ , l'estimador de l'ordenada  $b_0$  s'obté tal com s'indica, a partir de la mediana de les  $i$  diferències entre  $y_i$  i  $b_1 x_i$ . Quan s'aplica a les dades de la taula 2, la recta ajustada resulta ser:

$$y = 0,03 + 1,02x.$$

Àdhuc en el cas de tenir dos *outliers* en les dades, el mètode RM funciona bé.

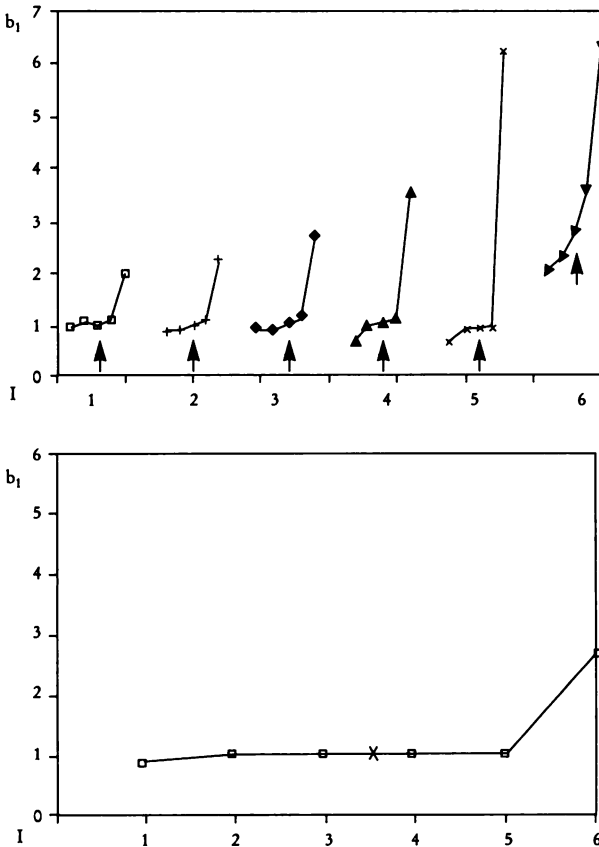


FIGURA 10. Aplicació del mètode de la mediana repetida al conjunt de dades 1.

Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

### 6.9.1.3. Mètode de la mediana mínima de quadrats (*least median squares, LMS*)

Aquest és un altre mètode important de regressió robusta proposat per Rousseeuw. Es basa en la minimització del valor de la mediana dels residuals al quadrat. L'estimador LMS és donat per la minimització de:

$$\underset{i}{\text{med}} (y_j - b_1 x_j - b_0)^2,$$

on la mediana dels residuals és el  $[n/2] + 1$  residual quan s'ordenen tots els valors residuals de menor a major, i  $[n/2]$  és refereix a la part entera de  $n/2$ .

Recordem que en el mètode LS tradicional es minimitza la suma de quadrats:

$$\Sigma (y_j - b_1 x_j - b_0)^2.$$

En canvi, en la versió més simple del mètode LMS, l'estimació de l'ordenada i del pendent es fa de la manera següent: es calculen les línies entre tots els possibles parells de punts; això dóna  $C_n^2$  parelles d'estimacions de  $b_0$  i  $b_1$ ; es calcula per a cada línia els residuals al quadrat de totes les  $n$  dades; finalment, es pren com a bona la línia que dóna la mediana mínima dels residuals al quadrat.

Aquest mètode té un punt crític del 50 %; quan s'aplica a les dades anteriors, la recta ajustada té per equació:

$$y = 0,00 + 1,03x.$$

Al conjunt de dades 3 de la taula 2 es pot veure que, àdhuc en el cas de tenir diversos punts aberrants en el mateix grup de dades, els paràmetres estimats es veuen poc afectats per la presència d'aberrants, a diferència del que passa en el mètode de mínims quadrats tradicional (LS) i en el mètode de la mediana única (SM), i menys afectats que en el cas d'emprar el mètode de la mediana repetida (RM). Una discussió dels mètodes de regressió robusta es pot trobar al llibre de Rousseeuw [5].

## 6.10. EFECTE DE LA MATRIU DE LA MOSTRA

---

### 6.10.1. *Coincidència de matriu* (matrix matching)

Els conceptes de *selectivitat* i d'*especificitat* es refereixen a la capacitat que té un mètode per a determinar l'analit sense interferència de les altres substàncies presents a la matriu. Encara que és difícil trobar un mètode totalment específic per a un analit determinat, es poden evitar moltes de les interferències químiques mitjançant l'elecció correcta dels patrons i de les condicions de l'anàlisi (*matrix matching standards*). En aquest mètode, es preparen els patrons de manera que s'assemblin tant com sigui possible a la matriu de la mostra on l'analit s'ha de determinar. Això vol dir, per exemple, emprar la mateixa matriu d'anions en la determinació d'un ió metàl·lic. Quan la matriu és molt complexa i, per tant, difícil de preparar, el mètode millor és el de l'addició estàndard.

### 6.10.2. *Mètode de l'addició d'un estàndard* (SAM)

En aquest mètode, els estàndards s'afegeixen sobre la matriu de la mostra, i la resposta de l'analit més l'estàndard se segueix en funció de la quantitat afegida d'estàndard. Suposem que la resposta obtinguda abans d'afegir l'estàndard és  $R_0$ ; suposem que la relació entre la concentració d'analit i la resposta és donada per l'equació lineal (d'on s'han corregit les contribucions constants i, per tant, no conté el terme constant):

$$R_0 = kC_0 = kn_0/V_0,$$

on  $n_0$  és el nombre inicial de mols d'analit i  $V_0$  és el volum inicial de la mostra (com en el model lineal, en cas que  $R = \beta_1 c$ ).

Si el model es compleix també després de l'addició de  $n_i$  mols d'analit, escriurem:

$$R_i = k[(n_0 + n_i)/(V_0 + V_i)],$$

on  $R_i$  és la nova resposta després de l'addició  $i$ ,  $n_i$  és el nombre de mols afegits fins l'addició  $i$  i  $V_i$  és el volum de l'addició  $i$ .

Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

En considerar l'efecte de la dilució, es pot escriure:

$$Q_i = R_i(V_0 + V_i) = kn_0 + kn_i,$$

que és la resposta corregida per al nou volum,  $Q_0 = R_i(V_0 + V_i)$ . La representació de  $Q_i$  enfront de  $n_i$  dóna una línia recta que té un pendent igual a  $k$  i una ordenada a l'origen igual a  $kn_0$ . Així, el nombre inicial de mols es pot trobar per extrapolació:

$$\text{quan } Q_i = 0, kn_0 = -kn_i \text{ o } n_0 = -n_i.$$

Un desavantatge del mètode és que generalment l'estimació del nombre de mols  $n_0$  es realitza lluny del valor mitjà de  $Q$ , precisament on l'interval de confiança per a  $n_0$  és més gran (figura 11).

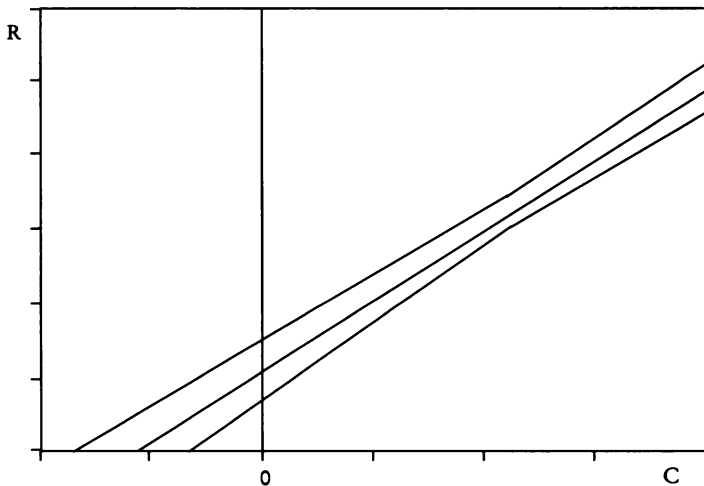


FIGURA 11. Representació de l'interval de confiança per a la recta de l'addició estàndard.

En el mètode d'addició múltiple és costum de fer cada addició igual a l'anterior. El procediment requereix conèixer aproximadament quina és la concentració inicial de l'analit en la mostra a analitzar. Pel que fa al nombre de patrons a utilitzar, s'ha de tenir en compte el següent: a) el camp de linealitat del mètode analític, i

El calibratge dels instruments de mesura analítica: calibratge univariant

b) la precisió requerida de l'anàlisi. En la pràctica, se solen emprar uns cinc patrons.

### 6.10.3. *Mètode generalitzat de l'addició estàndard (GSAM)*

Quan se sospita de la presència d'efectes matriu i no es disposa de sensors específics, els mètodes d'anàlisi tradicionals són inadequats. Fins fa poc, l'únic recurs de l'analista era fer patrons amb matrius iguals als problemes i realitzar l'anàlisi multicomponent amb les tècniques de calibratge multivariant (vegeu el capítol que segueix).

Actualment, hom disposa del mètode de l'addició estàndard generalitzat amb la inclusió de l'anàlisi multicomponent GSAM. L'anàlisi es realitza sobre la mateixa matriu, però ara s'afegeixen estàndards diferents (de diferents components) sobre la mateixa mostra i s'estimen les concentracions inicials de cada component  $C_0$  a partir dels canvis observats de les respostes:

$$R_0 = C_0K,$$

on  $R_0$  és la matriu que conté les respostes dels  $p$  sensors per a les  $n$  mostres inicials,  $C_0$  és la matriu que conté les concentracions inicials dels  $r$  analits a cada mostra i  $K$  és la matriu dels coeficients de sensibilitat (constants de resposta lineal).

Quan es té en compte el canvi de volum,

$$Q_0 = N_0K,$$

$Q_0$  serà la matriu de respostes  $R_0$  multiplicada pel volum inicial de la solució;  $N_0$  és la matriu de les quantitats inicials de cada analit.

En el cas desitjable que el nombre de sensors sigui més gran que el d'analits  $p \geq r$  i que s'afegeixin a cada addició  $n$  estàndards ( $n = r$ ),

$$Q = (\Delta N + N_0)K.$$

$Q$  ( $n \times p$ ) és la matriu de respostes després de les addicions corregides tenint en compte el canvi de volum;  $\Delta N$  ( $n \times r$ ) és la matriu de quantitats afegides a cada pas;  $N_0$  és la matriu de les quantitats ini-

Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

cials de cada analit, i  $K$  ( $r \times p$ ) és la matriu de respostes lineals de cada analit per cada sensor.

$$\Delta Q = Q - Q_0 = \Delta N K$$

$$K = (\Delta N^T \Delta N)^{-1} \Delta N^T \Delta Q$$

Les quantitats presents inicialment objecte de l'anàlisi,  $n_0$ , s'obtin-  
dran a partir de l'equació:

$$n_0 = (K K^T)^{-1} K Q_0.$$

A la figura 12 es mostra un cas on hi ha dos analits que donen resposta (un és l'analit d'interès i l'altre es considera una interferència). Si s'aplica el mètode d'addició estàndard, SAM, s'obté una predicció errònia, ja que SAM no elimina l'efecte de la interferència. En canvi, el mètode generalitzat de l'addició estàndard (GSAM) pot corregir aquest efecte.

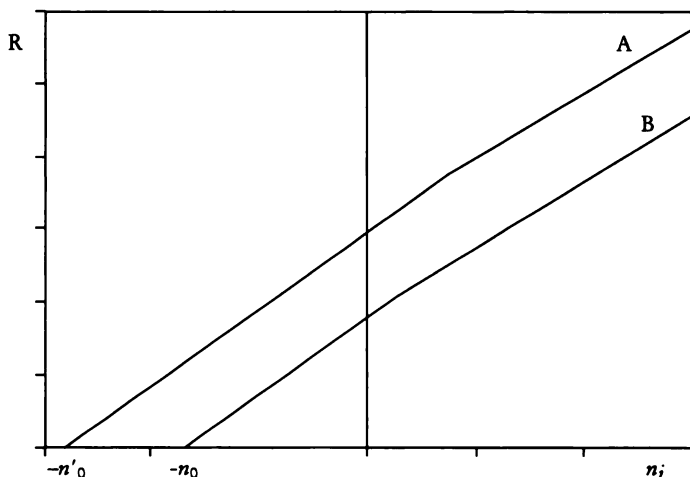


FIGURA 12. Efecte d'una espècie interferent sobre la predicció:

A) Aplicació de SAM; corba no corregida respecte a la interferència; el valor estimat de la quantitat inicial és  $n'_0$ .

B) Aplicació de GSAM; corba real corregida respecte a la interferència; el valor estimat de la quantitat inicial és  $n_0$  (correcta).

#### 6.10.4. Propagació d'errors en el mètode d'addició estàndard

L'efecte que els procediments de calibratge i d'anàlisi per mínims quadrats tradicionals produeixen sobre l'estimació de la concentració desconeguda de l'analit a la mostra pot avaluar-se a partir dels principis de la propagació dels errors. Quan es té

$$R = \beta_0 + \beta_1 c,$$

la variància sobre  $c$  causada per les variacions a  $R$  és donada per:

$$c = (R - \beta_0)/\beta_1 \quad \sigma_c^2 = \sigma_R^2/\beta_1^2.$$

Com ja s'ha dit, la sensibilitat d'un mètode analític és donada per la relació que hi ha entre la variació de la resposta i la de la concentració ( $\delta R/\delta c$ ); així,  $\beta_1$  és en realitat un factor de sensibilitat.

A partir de les equacions anteriors, es pot veure fàcilment que, com més sensible sigui el mètode ( $\beta_1$  gran), menys subjecte estarà a la propagació d'errors ( $\sigma_c$  petita).

En el cas del mètode d'addició estàndard, SAM, i quan el canvi de volums és negligible:

$$n_0 = n_1 R_0 / (R_1 - R_0)$$

$$\sigma_{n_0}^2 = n_0^2 [(\sigma_{R_0}^2/R_0^2 + \sigma_{R_1}^2/R_1^2)] [1 + n_0/n_1]^2.$$

Aquesta equació es pot simplificar si se suposa que el coeficient de variació  $\sigma/\mu$  és constant per a tots els  $R$ , per exemple,  $\sigma/\mu = \theta$

$$\sigma_{n_0}^2 = n_0^2 [1 + n_0/n_1]^2 [1/N_0 + 1/N_1] \theta^2,$$

on  $N_0$  representa el nombre d'anàlisis replicades realitzades per tal d'estimar  $R_0$ , i on  $N_1$  és el nombre d'anàlisis replicades realitzades per tal d'estimar  $R_1$ . A partir d'aquesta equació es veu que, per tenir valors de  $\sigma_{n_0}^2$  petits s'ha d'afegir la màxima quantitat possible d'estàndard  $n_1$  (sempre que ens mantinguem en l'interval lineal). Per a un nombre fix d'anàlisis  $N_1 + N_0 = \text{constant}$ , i  $n_1$  fix, la variància serà mínima quan  $N_1 = N_0$ . Aquest resultat és un exemple dels avantatges que un analista pot obtenir a partir de l'estimació

Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

acurada dels errors experimentals, pel que fa al millor disseny del seu experiment.

### 6.11. EFECTES MULTIPLICATIUS. MÈTODE DE CALIBRATGE DEL PATRÓ INTERN

En tots els mètodes emprats fins ara, s'han plantejat les dues hipòtesis següents:

a) La quantitat de mostra presa, tant per al calibratge com per a l'anàlisi, es coneix de manera acurada.

b) Tots els passos del procediment són els mateixos i els paràmetres que poden afectar la mesura física es mantenen constants.

Hi ha, però, mètodes analítics importants on no és possible garantir la reproductibilitat del procediment o de les quantitats preses per a l'anàlisi. Això ocorre, per exemple, en les tècniques analítiques següents: cromatografia gas/líquid (GLC), espectrografia i espectrometria d'emissió d'arc o de guspira, i fluorescència de raigs X.

El mètode de calibratge adequat per a aquest tipus de problema s'anomena *mètode del patró intern*. En aquest mètode, la resposta del detector donada per l'analit es compara amb la que dona un altre element o compost de concentració coneguda (el patró intern), que també és present en la mostra quan l'anàlisi es duu a terme. Encara que el patró intern ja pot formar part dels constituents de la mostra, en la majoria dels casos el patró intern s'afegeix a la mostra abans de l'anàlisi.

Considerem un mètode analític en el qual el paràmetre que es mesura depèn de tres termes:

$$R = mkc,$$

on  $R$  és la resposta instrumental que es mesura,  $m$  és un terme constant que depèn de la resposta de detector per a l'analit, o sensibilitat,  $k$  és un paràmetre variable, el valor exacte del qual no es pot conèixer per a cada experiment, i  $c$  és la concentració d'analit. L'equació donada es diferencia de les equacions lineals anteriors perquè té un tercer terme  $k$ ; aquest terme, en realitat, s'exclou en aquells mètodes, ja que es considera constant; p. e., en el cas de la



El calibratge dels instruments de mesura analítica: calibratge univariant

lleï de Beer  $A = \epsilon cl$ , l'absorbància es pot relacionar directament amb la concentració només quan  $l$  (camí òptic) i  $\epsilon$  (absortivitat unitària) són constants.

En el mètode del patró intern, per als dos components considerats, analit (1) i patró intern (2), es pot escriure

$$R_1 = m_1 k_1 c_1 \quad \text{i} \quad R_2 = m_2 k_2 c_2$$

si es divideix una igualtat per l'altra:

$$R_1/R_2 = m_1 k_1 c_1 / m_2 k_2 c_2.$$

Quan les dues mesures  $R_1$  i  $R_2$  s'obtenen simultàniament de la mateixa part de la mostra que s'analitza, pot suposar-se que els paràmetres variables  $k_1$  i  $k_2$  són iguals i, per tant, s'anul·len per al mateix experiment:

$$R_1/R_2 = m_1 c_1 / m_2 c_2.$$

En aquesta equació  $m_1/m_2$  s'anomena *terme de relació de resposta* i pot expressar-se amb  $M$ . Com que en unes condicions determinades els valors de  $m_1$  i  $m_2$  no varien,  $M$  també serà constant, i, per tant, l'equació anterior es pot reescriure com:

$$R_1/R_2 = M c_1/c_2.$$

### 6.11.1. Mètode del patró intern únic

Primer es necessita conèixer el valor de  $M$ . Això es fa preparant una solució que conté quantitats conegudes de l'analit i del patró intern. D'aquesta solució s'obtenen valors de  $R_1$  i  $R_2$ . Com que  $c_1$  i  $c_2$  són conegudes, es pot calcular  $M$ . Si ara afegim una quantitat coneguda de patró intern a la mostra que conté l'analit (desconeguda), la concentració de l'analit a la mostra pot deduir-se a partir de:

$$c_1 = R_1 c_2 / R_2 M.$$

### 6.11.2. *Mètode del patró intern múltiple*

En aquesta variant, es preparen una sèrie de solucions de calibratge de manera que continguin concentracions diferents de l'analit pur  $c_i$ , amb una quantitat constant coneguda del patró intern  $c_2$ . Es pot escriure:

$$R_1/R_{c_2} = M c_i/c_2 = M' c_i, \text{ on } M' = M/c_2.$$

Es pot fer el gràfic dels valors de  $R_1/R_2$  enfront dels de  $c_i$ , i aquest ha de donar una línia recta que passa per l'origen i té un pendent  $M'$ . Si la mostra desconeguda es tracta de la mateixa manera que les dels patrons interns utilitzats per a preparar el gràfic de calibratge, la concentració de l'analit es pot deduir per extrapolació.

El principal avantatge del mètode de patró intern sobre els altres mètodes de calibratge és que pot donar millor exactitud i precisió; sota condicions òptimes l'exactitud pot arribar a ésser del 0,5 % en una tècnica instrumental (en els altres mètodes era de l'1-2 %). Això és degut, fonamentalment, al fet que les concentracions de l'analit i del patró es determinen sobre la mateixa solució i al mateix temps. Aquest mètode pot emprar-se no solament per a les tècniques esmentades, sinó que es pot estendre a d'altres quan es requereixi més exactitud i més precisió.

## REFERÈNCIES

---

1. H. HUBERT i R. KLOCKENKÄMPER (1983). *Fresenius Z. Anal. Chem.*, núm. 316, p. 186.
2. A. WALD (1940). *Ann. Math. Statist.*, 11, p. 284-300.
3. L. M. SCHWARTZ (1977). *Anal. Chem.*, 49, p. 2062-2068.
4. N. R. DRAPER i H. SMITH (1981). *Applied Regression Analysis*. 2a ed. Nova York: John Wiley and Sons.
5. P. J. ROUSSEUW i A. Leroy (1987). *Robust Regression and Outlier Detection*. Nova York: John Wiley and Sons.

---

## 7. LA INSTRUMENTACIÓ MODERNA I ELS MÈTODES DE CALIBRATGE MULTIVARIANT

---

Romà Tauler i Anna Izquierdo-Ridorsa\*

### 7.1. INTRODUCCIÓ

---

La utilització dels instruments analítics per a extraure informació quantitativa s'assembla en certs aspectes a la dels instruments musicals. En ambdós casos, per exemple, els instruments s'han d'afinar de manera adequada, i també en ambdós casos s'ha d'aprendre a interpretar allò que els instruments ens proporcionen; en un cas, s'ha d'aprendre a convertir les dades experimentals en informació quantitativa i en l'altre s'ha d'aprendre a apreciar la música. Els instruments més senzills de mesura són els que només tenen un canal de mesura (per exemple, un mesurador de pH), comparable a l'instrument musical d'una sola corda. Però també tenim instruments de cordes múltiples (per exemple, els espectrofotòmetres) i àdhuc disposem d'una orquestra completa d'instruments de mesura per a resoldre problemes analítics més difícils. La seqüència de mostres a estudiar pot comparar-se amb la melodia —un seguit de sons en un camp determinat i amb un tema determinat. La velocitat i la seqüència amb les quals les mostres s'analitzen constitueixen el seu ritme. Així, els resultats obtinguts en la mesura de cada mostra són vistos en el context dels resultats anteriors. A partir de canvis bruscs en la melodia o en el ritme, poden detectar-se les anormalitats en les mostres.

Considerem ara com funcionen els nostres ulls, i comparem-los amb un instrument de mesura de la radiació electromagnètica,

\* Departament de Química Analítica, Universitat de Barcelona, Diagonal, 647, 08028 Barcelona.

com, per exemple, un espectrofotòmetre. A la figura 1 es pot veure el model de funcionament acceptat actualment [1, 2]. Quan mirem un vestit de color vermell fem un procés molt similar al que fa un instrument modern multicanal (un espectrofotòmetre). Quan la llum del sol incideix damunt de la roba, penetra una mica dins del material abans d'ésser dispersada enrere de la superfície, a causa de la manca d'homogeneïtat en les propietats refractives del material. Però mentre es troba a l'interior del material, una part de la llum solar és absorbida pels pigments del material, fonamentalment pels pigments no vermells, ja que aquest és de color vermell. La llum dispersada serà radiada de manera difusa des de la superfície del teixit cap a fora; una part d'ella cap als nostres ulls i sobre la retina on es produeix la fotorecepció. La gent que té una visió normal dels colors té a la retina cons de tres tipus diferents, pigmentats i sensibles a la llum. Aquests tres detectors no lineals tenen sensibilitats diferents en el camp del visible de 380-760 nm. Així, a l'ull, l'espectre d'intensitats de llum que prové del tros de roba es tradueix en intensitats de senyal sobre tres components nerviosos. Al cervell, l'espectre d'intensitats de llum «comprimit» en aquestes tres variables latents es combinen de nou i ens donen la nostra percepció del color. A partir d'aquesta percepció podem mesurar les concentracions, per exemple, de colorant vermell sobre el teixit, així com altres característiques associades al color. Com que la distribució espectral de la font de llum afecta de manera molt important l'espectre de la mostra, el cervell també tindrà en compte el color de la llum de la font emissora (el sol), de manera similar al que fa l'espectrofotòmetre, on la intensitat de la font es mesura simultàniament,  $I_0$ , i es fa la transformació a transmissió  $T = I_r/I_0$  o reflectància  $R = I_r/I_0$ . Aquestes tres dimensions associades a la percepció del color poden classificar-se en: eix clar/fosc, eix vermell/verd, eix groc/blau. De fet, aquesta descomposició i recombinació que fa la nostra percepció del color és molt similar a la dels procediments de calibratge multivariant emprats en els instruments analítics moderns. La diferència principal està en com s'estableix el procediment de calibratge. Mentre que la visió del color està determinada en gran part per la genètica, i en una altra petita part per l'aprenentatge durant la infància, el calibratge dels instruments analítics necessita un model matemàtic basat en dades empíriques i assumpcions teòriques. L'ull pot percebre més coses que els colors; per exemple, pot percebre les formes i els moviments.

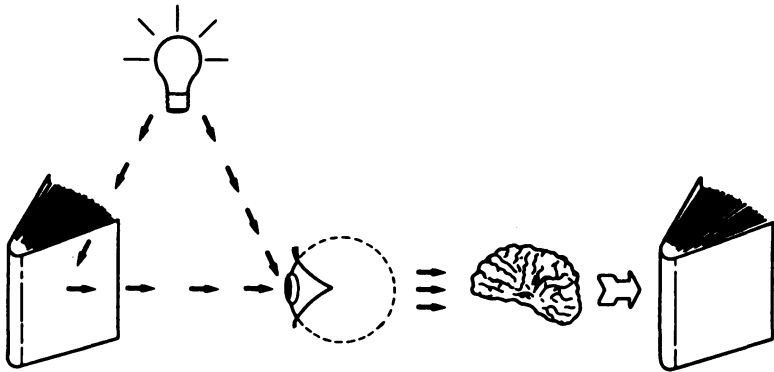


FIGURA 1. Model de funcionament de la visió.

De la mateixa manera, si se substitueix un espectrofotòmetre per una càmera de VDU, el calibratge dels instruments ens pot permetre determinar estructures en l'espai i canvis dinàmics amb el temps. Així mateix, el nas i la llengua poden comparar-se amb un cromatògraf de gasos i un elèctrode selectiu d'ions. Igualment com utilitzem simultàniament les dues orelles, els dos ulls, el nas i la llengua, es poden combinar matemàticament dos o més instruments multicanal en un sistema analític molt poderós que permetrà l'estudi de les mostres reals del nostre món complex.

### 7.1.1. Dades multivariants

El tipus de transformació o procés que s'ha de realitzar amb les mesures experimentals per a extraure'n informació analítica depèn de la manera com s'han adquirit aquestes dades, de la informació analítica que se'n vol extraure i del coneixement previ que es té del material que s'està analitzant. Un senyal, mesurat com a funció d'una sola variable sota control, per exemple, la longitud d'ona o el temps, s'anomena *senyal univariant* (un espectre o un cromatograma). Òbviament, la quantitat d'informació que pot extraure's a partir d'aquest senyal univariant és limitada. Per exemple, en cromatografia HPLC, quan la detecció es fa a una sola longitud d'ona, no es pot deduir el nombre de components coeluits a partir del perfil d'un

pic cromatogràfic complex. Aquestes dificultats han estat superades amb la introducció dels mètodes de detecció multivariant, tals com la mateixa cromatografia HPLC, però ara amb detecció en diverses longituds d'ona (detector de díode *array*, DAD), o amb l'acoblament de tècniques com la cromatografia de gasos (GC) amb l'espectrometria de masses (MS). Aquests sistemes permeten mesurar les dades en funció de dues o més variables de control, per exemple, temps i longitud d'ona. En altres paraules, la taula o matriu de dades obtingudes d'aquesta manera s'anomena *senyal* o *resposta multivariant*.

A

$$\begin{matrix}
 & t_1 & t_2 & \dots & t_K \\
 \lambda_1 & a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1K} \\
 \lambda_1 & a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2K} \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\
 \lambda_1 & a_{I1} & a_{I2} & \dots & a_{IK}
 \end{matrix}$$

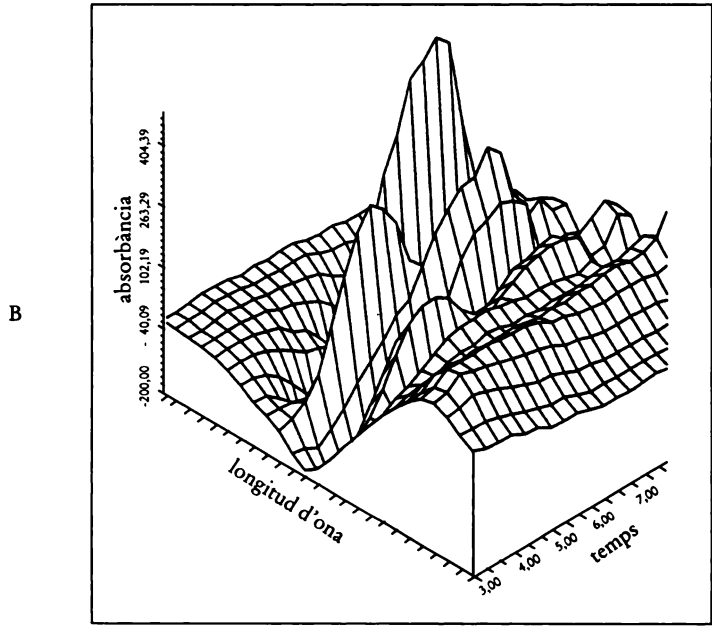


FIGURA 2. A) Exemple d'una matriu de dades obtingudes per aplicació de la tècnica HPLC-DAD. B) Representació gràfica tridimensional de la matriu de dades.

## La instrumentació moderna i els mètodes de calibratge multivariant

A la figura 2 es mostra un exemple de representació gràfica tri-dimensional de la matriu de dades obtingudes per aplicació de la tècnica HPLC-DAD; les columnes de la matriu seran els espectres mesurats a intervals de temps espaiats regularment, i les files de la matriu representaran els cromatogrames mesurats en cada longitud d'ona. Tant les files com les columnes de la taula estan relacionades entre si; és a dir, durant l'elució, per exemple, de dos components parcialment separats, la seva concentració variarà d'acord amb el progrés de l'elució. Si considerem totes les columnes simultàniament, obtindrem més informació que no pas si considerem cada espectre separatament, independentment dels altres. Aquesta és la tasca de les tècniques multivariants: la manipulació simultània de tota la taula de dades. Com que, des d'un punt de vista matemàtic, la taula de dades no és més que una matriu de nombres, les tècniques estadístiques de procés de dades multivariants requeriran la utilització de l'àlgebra de matrius o àlgebra lineal.

### *Exemples de dades analítiques en dos, tres i quatre dimensions*

pacients	tests clínics		
vins	orígens		
mostres	espectres		
long. d'ona d'excitació	long. d'ona d'emissió		
mostres	temps	long. d'ona (HPLC-DAD)	
mostres	temps	m/e (GC-MS)	
long. d'ona d'excitació	long. d'ona d'emissió	temps (HPLC-EEMS)	
mostres	temps	long. d'ona d'emissió	long. d'ona d'excitació

### *7.1.2. Problemes derivats de la selectivitat de les dades analítiques*

En l'anàlisi química moltes vegades és difícil obtenir unes mesures que siguin només selectives per a aquells components que es volen determinar. A més del soroll de fons usual, més gran o més

## Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

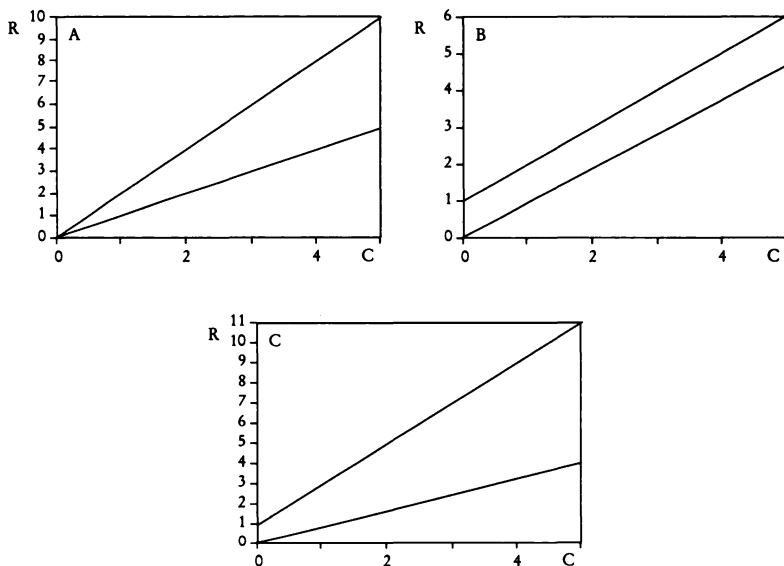


FIGURA 3. A) Efecte de matriu. B) Presència d'interferències. C) Efecte de matriu i presència d'interferències.

petit, les dades es troben afectades per interferències d'origen químic o físic causades per les mostres mateixes, o bé per interferències experimentals causades pel mateix procés de mesura. A més, moltes vegades en el procés de mesura sorgeixen fenòmens no lineals que creen problemes addicionals. Tradicionalment, aquestes interferències s'han d'excloure físicament per tal d'assegurar la selectivitat del procés, mentre a fi d'aconseguir mantenir la linealitat s'utilitza només un tros restringit de les escales de l'instrument. En alguns casos, fer tal cosa resulta prohibitiu des d'un punt de vista econòmic o, simplement, resulta impossible. Altres vegades, l'interès es troba en la quantificació dels constituents interferents, i, per tant, no interessa eliminar-los prèviament.

Amb el calibratge multivariant, els problemes que ocasionen les interferències i la manca de linealitat poden resoldre's millor que amb el calibratge univariant. A més, amb el calibratge multivariant l'avaluació explícita dels fenòmens no lineals no és necessària. Algunes vegades es distingeix entre interferències i efectes de matriu (figura 3). Els efectes de matriu es refereixen als canvis de sensibili-



tat dels sensors, mentre que les interferències afecten la resposta analítica però no la sensibilitat. De totes maneres, en la discussió que segueix ens referirem a les interferències com a qualsevol efecte sistemàtic sobre la resposta analítica causat per qualsevol fenomen físic o químic, que no sigui l'analit.

### 7.1.3. El calibratge multivariant

El calibratge multivariant és una eina general de millora de la selectivitat i la fiabilitat de les mesures analítiques. S'aplica tant per a la determinació dels constituents majoritaris com per a la determinació dels constituents minoritaris; es pot utilitzar en l'anàlisi de dades obtingudes amb un gran nombre d'instruments analítics. Amb el calibratge multivariant, la necessitat de la preparació i del pretractament de la mostra es redueix substancialment. La raó d'això rau en què no es necessiten mesures selectives per a obtenir resultats que siguin selectius. El calibratge multivariant estimula el desenvolupament d'instrumentació nova i n'augmenta les capacitats i el grau de fiabilitat; estén les possibilitats de les anàlisis químiques als processos de control industrial *on-line* (*process analytical chemistry*), a les anàlisis de mostres mèdiques o biològiques sense destruir-les i al seguiment de la pol·lució amb mètodes de cost més baix.

## 7.2. MODEL LINEAL (ANÀLISI MULTICOMPONENT)

El model de mescla additiva (lleï de Beer) pot generalitzar-se així:

$$x_{ik} = \sum (y_{ij} k_{kj}) + e_{ik}$$

o en forma matricial:

$$X = Y K' + E$$

$$\begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1K} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2K} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{I1} & x_{I2} & \dots & x_{IK} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y_{11} & y_{12} & \dots & y_{1K} \\ y_{21} & y_{22} & \dots & y_{2K} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ y_{I1} & y_{I2} & \dots & y_{IK} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_{11} & k_{12} & \dots & k_{1K} \\ k_{21} & k_{22} & \dots & k_{2K} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ k_{I1} & k_{I2} & \dots & k_{IK} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} & \dots & e_{1K} \\ e_{21} & e_{22} & \dots & e_{2K} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ e_{I1} & e_{I2} & \dots & e_{IK} \end{pmatrix},$$

Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

on  $X$  representa la matriu de dades espectrals per a les mescles  $i = 1, 2, \dots, I$  en els canals (longituds d'ona)  $k = 1, 2, \dots, K$ :

$$X = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1K} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2K} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{I1} & x_{I2} & \dots & x_{IK} \end{pmatrix}.$$

$K$  representa els espectres unitaris dels constituents  $j = 1, 2, \dots, J$ :

$$K = \begin{pmatrix} k_{11} & k_{12} & \dots & k_{1J} \\ k_{21} & k_{22} & \dots & k_{2J} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ k_{K1} & k_{K2} & \dots & k_{KJ} \end{pmatrix}.$$

$Y$  representa les concentracions d'aquests  $J$  constituents:

$$Y = \begin{pmatrix} y_{11} & y_{12} & \dots & y_{1J} \\ y_{21} & y_{22} & \dots & y_{2J} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ y_{I1} & y_{I2} & \dots & y_{IJ} \end{pmatrix},$$

i la matriu  $E$  representa els residuals que apareixen entre els valors calculats amb el model additiu i les dades experimentals, i que seran deguts als errors experimentals o a la manca d'adequació del model (interferències no modelades, manca de linealitat en la resposta...):

$$E = \begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} & \dots & e_{1K} \\ e_{21} & e_{22} & \dots & e_{2K} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ e_{I1} & e_{I2} & \dots & e_{IK} \end{pmatrix}.$$

És més realista escriure:

$$X = 1k_0 + YK' + E,$$

on  $k_0$  representa l'efecte de fons o de línia de base. Per simplicitat, s'utilitza la primera equació, on  $Y = (1, Y)$  i  $K = (k_0, K)$ . Quan els valors espectrals i les concentracions s'expressen com a desviacions respecte al seu valor central (la seva mitjana), l'efecte comú corresponent a la línia base es fa negligible.

### 7.2.1. Millora de la selectivitat amb calibratge directe

Quan es coneixen els espectres unitaris  $k$  de tots els constituents de la mostra a partir d'experiències prèvies, i no hi ha cap altra interferència en la matriu de dades  $X$ , la solució directa minimoquadràtica és:

$$Y = X K (K'K)^{-1},$$

que implícitament assumeix la independència lineal de totes les columnes de  $K$  o, dit d'altra manera, que la matriu  $K$  és de rang complet. Quan la matriu  $(K'K)$  no es pot invertir de manera correcta (matriu mal condicionada, amb les columnes de  $K$  colineals entre si), significa que un o més dels espectres unitaris dels constituents són similars a alguna de les combinacions lineals possibles dels espectres unitaris dels altres constituents a  $K$ . Aquest és un problema de manca de selectivitat analítica.

Tots els problemes de calibratge lineal es poden descriure amb l'equació:

$$Y = X B,$$

on  $B$  és la matriu de coeficients estimats al calibratge. Quan es considera la línia de base

$$Y = (X - 1k_0) B$$

$$Y = (X - 1k_0) K (K'K)^{-1},$$

la matriu de coeficients  $B$  és, doncs:

Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

$$B = K(K'K)^{-1}.$$

Quan es disposa d'una estimació prèvia de quin és el soroll associat a les mesures o els errors (aleatoris),  $V = \text{diag}(\sigma_k^2, k = 1, 2, \dots, K)$ , la solució minimoquadràtica ponderada és:

$$B = V^{-1} K(K'V^{-1}K)^{-1}.$$

La matriu de covariàncies de les concentracions estimades  $y_i$  a la mostra  $i$  per als  $j = 1, 2, \dots, J$  analits serà

$$\text{Cov}(y_i) = (K'K)^{-1} \sigma_i^2$$

o, en el cas de la solució ponderada (cas de variàncies diferents),

$$\text{Cov}(y_i) = (K'V^{-1}K)^{-1}.$$

### 7.2.2. Calibratge indirecte: estimació i ús dels espectres obtinguts in situ

En cas de no conèixer prèviament els espectres dels constituents, també és possible determinar-los en el mateix procés de calibratge. És a dir, s'ha de determinar la matriu  $K$  en l'etapa del calibratge. A partir de les concentracions dels analits a les solucions patró,  $Y$ , i dels espectres experimentals  $X$ , es pot estimar  $K$  per regressió de cada columna de  $X$  sobre  $Y$  en el conjunt de les solucions patró  $i = 1, 2, \dots, I$ . En el cas general en què es vulgui establir l'estimació en contra del soroll o de l'error associat a les dades de calibratge, es faran més mesures que analits a determinar, i el valor de  $K$  serà donat per l'equació:

$$K' = (Y'Y)^{-1} Y'X.$$

Quan es considera l'efecte de la línia base en el model, tenim:

$$(k_0, K)' = ((1, Y)'(1, Y))^{-1}(1, Y)'X.$$

La inversió de la matriu de concentracions  $Y$  requereix que les concentracions dels constituents en el conjunt de calibratge variïn

La instrumentació moderna i els mètodes de calibratge multivariant

de manera independent, ja que, si no, és impossible de determinar quines variacions de  $X$  poden relacionar-se amb els constituents individuals (problema de colinealitat). El model ha d'especificar-se de manera completa; si la matriu  $X$  es veu afectada per altres constituents químics o per efectes físics que han estat ignorats, la resolució de la mescla serà incorrecta.

### 7.2.3. Calibratge invers

Tal com ja s'ha explicat per al calibratge univariant en el capítol precedent, en l'anàlisi multicomponent també és possible l'aplicació generalitzada dels mètodes de calibratge invers, i, de fet, són aquests els que s'utilitzen en general actualment. És per aquesta raó que les concentracions s'expressen amb la lletra  $y$  i les respostes analítiques amb la lletra  $x$ ; s'admet, en efecte, que la concentració és funció de la resposta instrumental. Aquest model invers de la llei de Beer es pot escriure:

$$Y = XP + E_Y,$$

on  $Y$  representa la matriu de les concentracions dels diversos analits a les solucions problema,  $X$  la matriu de respostes,  $P$  la matriu dels coeficients de calibratge que relacionen les concentracions amb les respostes instrumentals, i  $E_Y$  la matriu dels residuals no explicats pel model proposat. En aquest procediment, hom suposa que els errors en les concentracions dels patrons emprats són més grans que els associats a la mesura instrumental. El procediment de calibratge invers té l'avantatge fonamental que el tractament és invariant respecte al nombre de components que s'inclouen a l'anàlisi. Quan els errors en  $E_Y$  són independents, es pot realitzar l'anàlisi per a cada component separatament a partir de l'equació:

$$y = Xp + e_y,$$

on  $y$  és el vector de concentracions d'un analit que ens interessa determinar en les solucions patró de calibratge que poden contenir altres constituents i  $e_y$  és el vector d'errors residuals en les concentracions no ajustades pel model. En el calibratge, la solució minimoquadràtica per a  $p$  és:

Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

$$p = (X'X)^{-1}X'y$$

i durant la predicció, la concentració d'analit en una solució desconeguda és:

$$y = x'p.$$

Això vol dir que es pot fer l'anàlisi quantitativa d'un dels components independentment de la presència dels altres, àdhuc en el cas que només la concentració d'aquest component sigui coneguda en les solucions dels patrons. Els altres components presents a les solucions problema hauran d'estar també presents en les solucions de calibratge, i es modelaran només de manera implícita (a diferència dels mètodes de calibratge directe i indirecte abans esmentats, on el modelat de l'efecte matriu i de les interferències ha de fer-se de manera explícita). Aquest procediment, anomenat de vegades ILS (*inverse least-squares*) té el desavantatge que l'anàlisi s'haurà de realitzar per a un nombre de variables o canals de mesura (longituds d'ona, freqüències, etc.) igual o inferior al nombre de patrons emprats en l'etapa del calibratge. Això és així perquè el rang de la matriu que s'ha d'invertir és igual al nombre de canals, i aquest nombre no pot ésser superior al nombre de solucions patró analitzades. Treballant amb aquest procediment és fàcil que sorgeixin problemes de colinealitat (relacions quasi lineals entre les respostes analítiques en cada canal) quan el nombre de canals és gran, i de fet es perd precisió en aquests casos en relació amb els mètodes abans esmentats. Generalment, amb aquest mètode s'obtindran resultats menys precisos que amb el mètode de calibratge tradicional (vegeu els apartats anteriors) i els mètodes de compressió de dades que es descriuen a continuació.

### 7.3. MÈTODES DE COMPRESSIÓ DE DADES

7.3.1. *Compressió de les dades: a partir de moltes variables X, es dedueixen uns quants factors T*

Els següents problemes són força comuns quan s'intenta predir  $Y$  (matriu de concentracions) a partir de  $X$  (matriu de respostes

multivariants o espectres) a partir dels procediments anteriors basats en el model additiu (per exemple, la llei de Beer):

1) *Manca de selectivitat*: no hi ha cap variable a  $x$  (longitud d'ona a l'espectre experimental) que, per si sola, ens permeti trobar la concentració d'un component  $y$ .

2) *Colinealitat*: redundància i, per tant, intercorrelació entre les variables de la matriu de respostes instrumentals  $X$  (espectres).

3) *Manca de coneixement*: el nostre coneixement previ del mecanisme que regula les dades pot ésser incomplet o erroni.

Hi ha, per tant, la necessitat de desenvolupar mètodes de calibratge que estiguin absents dels problemes anteriors, que permetin fer bones prediccions de les concentracions dels analits en mostres reals de manera senzilla i que ajudin a augmentar la comprensió del mecanisme químic que regula les dades experimentals.

Els mètodes més importants proposats fins ara es basen en el que s'anomena *reducció del rang* o *compressió de dades*. L'estructura bàsica d'aquests mètodes es basa en el fet que la informació present en les nombroses variables  $x_1, x_2, \dots, x_K$ , observades es concentra en unes quantes variables latents subjacents, anomenades *components principals*, *factors de regressió* o simplement *factors*  $t_1, t_2, \dots, t_A$ , amb  $A \ll K$ , que es troben a partir d'una combinació lineal de les variables originals:

$$(t_1, t_2, \dots, t_A)' = b_1[(x_1, x_2, \dots, x_K)'].$$

Aquests factors s'utilitzen com a regressors en l'equació per a trobar  $y_1, y_2, \dots, y_J$ , és a dir, per a fer la predicció de les concentracions dels analits a les mostres problema:

$$(y_1, y_2, \dots, y_J)' = b_2[(t_1, \dots, t_A)'] + f',$$

on  $f'$  representa aquelles contribucions a  $y$  que no poden explicar-se mitjançant els factors  $t$ . Els  $A$  factors  $t$  representaran la variació sistemàtica observada en els espectres  $X$  i seran importants per a fer la predicció de les concentracions  $y$ . Les dues funcions  $b_1$  i  $b_2$  formen les equacions de predicció adequades:  $y = f(X) = b_2(b_1(x))$ .

Generalment s'utilitzen models lineals per a aproximar les relacions existents entre les dades. Aquestes aproximacions lineals es

Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

fan a partir de les dades centrades, ja que així s'evita el problema associat a l'existència de contribucions constants, com poden ésser el soroll de fons o la línia base (*background*):

$$X = X(\text{input}) - 1x_m',$$

$$Y = Y(\text{input}) - 1y_m',$$

on  $x_m$  i  $y_m$  són respectivament l'espectre o la resposta multicanal mitjana i la concentració mitjana dels patrons. El models de compressió de les dades es poden escriure segons les dues etapes següents:

a) *Etapa de calibratge*

El model de calibratge emprat es descriu amb els dos conjunts d'equacions lineals següents (model bilineal):

$$X = TP' + E,$$

$$Y = TQ' + F.$$

on:

$$T = XV.$$

La matriu de *loadings*  $P$  representa els coeficients de regressió de  $X$  a  $T$ , i la de *loadings*  $Q$ , la dels coeficients de regressió de  $Y$  a  $T$ .  $E$  i  $F$  representen la variació no explicada per l'estructura bilineal amb  $A$  factors. La matriu  $V$  es calcula per a optimitzar un criteri determinat que caracteritza el mètode. Després, o simultàniament, es troben els *scores*  $T$ , els *loadings*  $P$  i, finalment, els *loadings*  $Q$  estimats per regressió multilínia de cada variable  $x$  o de cada concentració y sobre els factors  $T(t_a, a = 1, \dots, A)$ . En notació matricial:

$$P' = (T'T)^{-1} T'X,$$

$$Q' = (T'T)^{-1} T'Y.$$

i els residuals o variació no modelada:



La instrumentació moderna i els mètodes de calibratge multivariant

$$E = X - TP',$$

$$F = Y - TQ'.$$

La determinació del nombre mínim de factors  $A$  que descriuen les dades correctament és una etapa de gran importància. El model només ha d'incloure aquells factors que millorin la predicció de  $Y$  en mostres d'assaig independents. No ha d'incloure aquells factors que només són conseqüència del soroll de fons en les dades.

Un cop determinades les matrius  $V$  i  $Q$  per un procediment específic de cada variant del mètode en particular (vegeu més avall), l'estimació del valor de les concentracions desconegudes  $Y$  es trobarà a partir de l'equació:

$$Y = XVQ'.$$

### *b) Etapa de predicció en els mètodes bilineals*

En l'etapa de predicció, les concentracions desconegudes de cada analit en cada solució,  $y_i$ , es trobaran després de determinar el factor  $t_i$  corresponent:

$$t_i' = x_i'V,$$

$$y_i' = t_i'Q',$$

i els residuals:

$$e_i' = x_i' - t_i'P'.$$

La predicció de la concentració desconeguda  $y_i$  a partir de les mesures  $x_i$  es pot fer de dues maneres diferents.

### *7.3.2. Mètodes de calibratge bilineals més corrents*

Les dues aproximacions més importants al calibratge multivariant mitjançant mètodes de compressió de dades són l'anàlisi de

Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

regressió per components principals (*principal component regression*), PCR, i l'anàlisi de regressió per mínims quadrats parcials (*partial least squares regression*), PLSR. El criteri per a trobar la matriu  $V$  es basa en les dues idees següents:

PCR: COMPRIMIR LA MATRIU  $X$  EN ELS SEUS FACTORS DOMINATS.

PLSR: COMPRIMIR LA MATRIU  $X$  EN ELS FACTORS MÉS RELLEVANTS EN LA PREDICCIÓ DE  $Y$ .

A la figura 4 es mostra un gràfic comparatiu de l'estructura diferent dels diferents mètodes existents per al calibratge multivariant [3].

#### 7.4. MÈTODE DE REGRESSIÓ PER COMPONENTS PRINCIPALS (PCR)

---

##### 7.4.1. Anàlisi de components principals PCA: compressió de $X$ en els factors més significatius

La importància de l'aplicació del mètode de calibratge per components principals (*principal component analysis*), PCA, es troba sobretot en aquells casos en què les variables  $X$  són colineals. Hi ha moltes raons per a trobar-nos amb problemes de colinealitat, per exemple, quan el nombre d'anàlisis i d'interferències és menor que el nombre de respostes mesurades  $X$  (menor que el nombre de longituds d'ona mesurades), respostes que, a més, es poden assemblar entre elles. Aquesta colinealitat significa que a la matriu  $X$  hi ha certes variables que porten la major part de la informació. La redundància i les altres petites contribucions o soroll de fons que acompanyen les dades experimentals poden eliminar-se a partir de l'anàlisi de components principals, PCA.

La finalitat de l'anàlisi mitjançant components principals, PCA, és expressar la informació principal de les variables a  $X(x_k, k = 1, 2, \dots, K)$  amb un nombre més petit de variables  $T = (t_1, t_2, \dots, t_A)$ , amb  $A \ll K$ , que són els anomenats *components principals* de  $X$ .

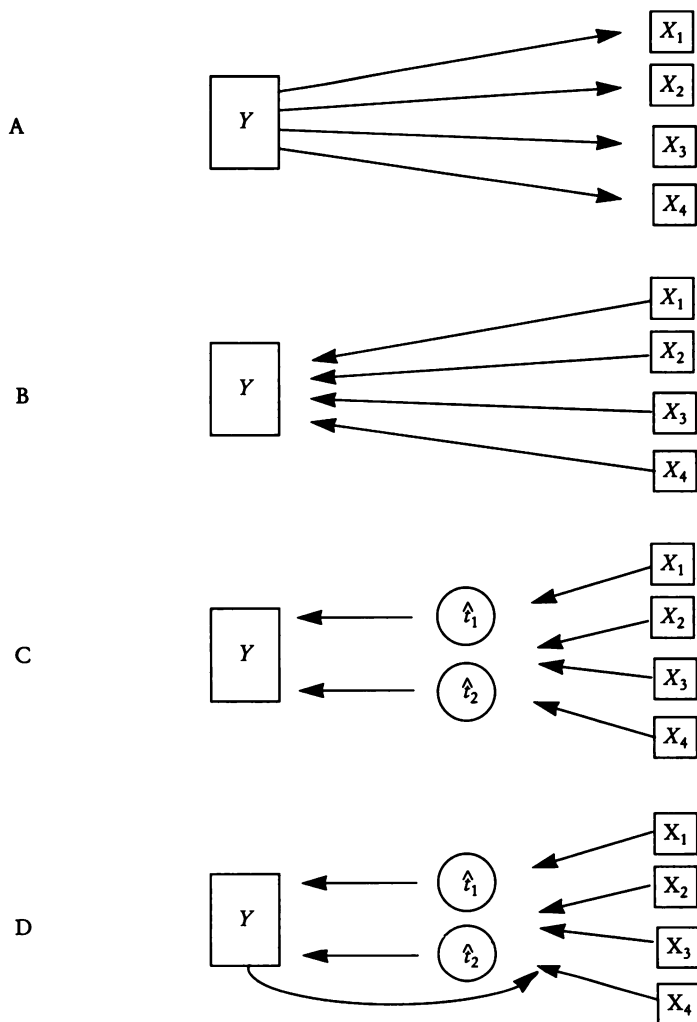


FIGURA 4. Gràfic comparatiu dels diferents procediments de calibratge multivariant: A) anàlisi multicomponent clàssica; B) calibratge invers per regressió múltiple lineal; C) regressió per components principals; D) regressió per mínims quadrats parcials.

Es calcula el primer component principal  $p_1$  com el vector normalitzat a longitud unitària que explica el màxim de la variància de  $X$ , o, el que és el mateix, que maximitza  $p_1'X'Xp_1 = t_1't_1$ . El segon

Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

factor,  $p_2$ , es calcula com el vector que maximitza la mateixa quantitat  $p_2'X'Xp_2 = t_2't_2$ , ara sota la restricció que  $t_1$  i  $t_2$  siguin ortogonals entre si, és a dir, que  $t_1't_2 = 0$ . El procediment continua d'aquesta manera mantenint sempre el criteri d'ortogonalitat respecte als factors anteriors. Es pot demostrar que:

$$P'P = I \text{ i que } T'T = \text{diag}(\lambda_a),$$

on  $I$  és la matriu identitat; els elements  $p_a$  de la matriu  $P$  són els vectors propis de  $X'X$  i  $\text{diag}$  és la matriu diagonal que conté els seus valors propis  $\lambda_a$ ; això vol dir que els vectors  $p$  compleixen l'equació:

$$X'Xp_a = p_a \lambda_a.$$

De la mateixa manera, els *scores*  $t_a$  representen els vectors propis de  $XX'$ , escalats a la longitud  $\sqrt{\lambda_a}$ .

La matriu de respostes o espectres, aleshores es pot escriure com:

$$X = TP'.$$

Aquesta igualtat és estrictament certa quan es troben tots els vectors propis  $A = K$  (amb alguns d'aquests vectors propis que tindran valors propis probablement gairebé nuls). Escollint només els primers components principals, podem aproximar la matriu de dades amb l'equació:

$$X = TP' + E,$$

on ara  $E$  representa la matriu dels residuals a  $X$  per al model amb el nombre de components seleccionat. El nombre de components s'escollirà amb el criteri que  $E$  sigui de l'ordre de l'error experimental. La matriu  $T$  està associada als designadors de les files de la matriu  $X$ , i la matriu  $P'$  està associada als designadors de les columnes de la matriu  $X$  (producte de les files de  $T$  per les columnes de  $P'$ ). Una propietat interessant del mètode PCA és que, un cop coneguda la matriu  $T$ , es pot calcular fàcilment la matriu  $P$ , i viceversa, un cop coneguda  $P$ , es pot trobar  $T$  amb equacions de càlcul que

La instrumentació moderna i els mètodes de calibratge multivariant queden notablement simplificades a causa de les propietats d'ortogonalitat dels factors entre ells:

$$P = (T'T)^{-1}T'X = \text{diag}(\lambda_a)T'X,$$

$$T = X P (P'P)^{-1} = X P.$$

L'aspecte principal del mètode PCA és que s'ha d'escollir el nombre correcte de factors o components que s'han de considerar. Hi ha diferents alternatives, les més importants són les que es deriven del mètode de validació proposat per Wold [4], i la proposada per Malinowski [5] basada en tests de significació estadística. A partir de les representacions gràfiques dels factors que tenen valors propis més grans, o components principals, es poden conèixer les propietats del sistema.

A continuació es descriu l'algorisme NIPALS, molt emprat segons la bibliografia del calibratge multivariant per a trobar els components principals.

#### 7.4.2. Algorisme NIPALS per a trobar els components principals

Aquest algorisme extrau un factor cada vegada. Cada factor s'obté de manera iterativa mitjançant regressions repetides de la matriu  $X_{a-1}$  (matriu de dades residual després de la subtracció de la contribució dels primers  $a-1$  components principals) sobre els factors (*scores*)  $t$  per a obtenir un millor  $p$ , i, viceversa, de la matriu  $X_{a-1}$  sobre els factors (*loadings*)  $p$  per a obtenir un millor  $t$ . L'algorisme funciona de la manera següent: les variables de la matriu de dades original,  $X$ , s'escalen per tal d'assegurar un nivell de soroll similar en totes elles. Després se centren totes les variables —per exemple, per subtracció de les seves mitjanes— per a donar  $X_0$ . Per a un nombre de factors  $a = 1, 2, \dots, A$  es calculen  $t_a$  i  $p_a$  a partir de  $X_{a-1}$ .

#### 7.4.3. Inici

Se seleccionen com a valors inicials de  $t_a$  les columnes en  $X_{a-1}$  que tenen una suma de quadrats més gran. Es repeteixen els passos següents fins a la convergència:

Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

i) Es millora l'estimació del vector *loading*  $p_a$  per projecció de la matriu  $X_{a-1}$  sobre  $t_a$ :

$$p_a' = (t_a' t_a)^{-1} t_a' X_{a-1}.$$

ii) Es normalitza o es trasllada a escala la longitud de  $p_a$  a 1,0 per tal d'evitar l'ambigüitat en la seva longitud:

$$p_a = p_a (p_a' p_a)^{-0,5}.$$

iii) Es millora l'estimació del factor *score*  $t_a$  per projecció de la matriu  $X_{a-1}$  sobre  $p_a$ :

$$t_a = X_{a-1} p_a (p_a' p_a)^{-1}.$$

iv) Es millora l'estimació del valor propi  $\tau_a$ :

$$\tau_a = t_a t_a'.$$

v) Es comprova la convergència: si la diferència entre el darrer valor de  $\tau_a$  estimat i l'obtingut en la iteració anterior és més petit que una certa constant petita definida prèviament, per exemple, 0,0001 vegades  $\tau_a$ , el mètode ha convergit per aquest factor. Si no és així, es torna al pas  $i$ . Se subtrau l'efecte del factor (en cas d'haver assolit convergència):

$$X_a = X_{a-1} - t_a p_a'$$

i es torna a l'inici del procés per al factor següent.

## 7.5. MÈTODE DE REGRESSIÓ PER MÍNIMS QUADRATS PARCIALS (PLSR)

---

*Partial least-squares*, PLS, és un terme poc concret que s'utilitza per a una família de mètodes de modelat multivariant relacionats tècnicament i que es deriven dels conceptes bàsics desenvolupats per H. Wold a partir de 1975 [6], amb la finalitat pràctica de solucionar problemes concrets de l'econometria, de les ciències socials i, actualment, d'altres àrees, com ara la química. Quan les tèc-

niques de modelat multivariant tradicionals són aplicades a dades reals amb moltes variables colineals i amb un nombre relativament petit d'observacions, sorgeixen greus problemes d'identificació i de convergència. Molts d'aquests problemes es poden solucionar aplicant l'aproximació molt més empírica dels mètodes PLS, basats en una sèrie d'ajusts locals per mínims quadrats, a diferència dels mètodes tradicionals de regressió basats en el principi de màxima probabilitat.

PLSR intenta produir models bilineals de calibratge amb el nombre mínim de dimensions possibles, i procura que aquestes dimensions siguin les més rellevants possibles en la predicció de les concentracions d'analit. L'objectiu del mètode PLSR és comprimir la matriu de respostes  $X$  en els factors més «rellevants» en la predicció de la matriu de concentracions dels analits en les solucions de calibratge  $Y$ . Aquests factors no coincidirán, en general, amb els factors trobats pel mètode PCR, ja que aquests últims es trobaven tenint en compte només la matriu de respostes  $X$ . Mentre que en el mètode PCA els factors s'extrauen amb l'objectiu d'explicar la màxima variància de la matriu de respostes  $X$ , en el mètode PLS els factors s'extrauen amb l'objectiu d'explicar la màxima covariància entre la matriu de respostes  $X$  i la matriu de concentracions  $Y$ .

Com ja s'ha dit, els mètodes de calibratge bilineal permeten l'obtenció de prediccions fiables de les concentracions  $Y = f(X)$  mitjançant la projecció de les variables  $X = (x_1, x_2, x_3, \dots, x_K)$  en un nombre menor de variables  $T = (t_1, t_2, \dots, t_A)$ . És a dir:

$$T = X V$$

i la posterior utilització d'aquestes variables  $T$  com a regressors de les concentracions  $y$ . Com a conseqüència de l'aplicació del mètode PLSR, les causes de variació a les variables  $X$  es comprimeixen en un conjunt de variables estabilitzades i més fàcilment interpretables, i es deixa de banda una gran part del soroll. La qüestió més important és, no obstant això, com definir aquests factors més rellevants  $T$  que permeten, alhora, una millor interpretació i una millor predicció. El mètode PCR descrit defineix els factors  $T$  com les projeccions sobre els fenòmens dominants a  $X$ . Per a dades colineals, el mètode PCR ja proporciona una millora substancial respecte al mètode d'anàlisi multicomponent

clàssic mitjançant MLR o CLS. Però també és cert que de vegades es pot millorar el mètode PCR eliminant alguns dels factors més importants de  $X$ , si és que no tenen importància en la predicció de les concentracions dels analits  $Y$ . Tenint en compte aquesta idea, s'ha desenvolupat el mètode de regressió PLS o PLSR (regressió per mínims quadrats parcials). Com es pot veure a la figura 4, el mètode PLSR difereix del mètode PCR en el fet que s'utilitzen les variables de  $Y$  per a fer la descomposició bilineal de  $X$ . En fer el balanç de la informació proporcionada per  $X$  i per  $Y$ , el mètode redueix l'impacte que pot proporcionar la informació irrellevant de  $X$  de cara al modelat de  $Y$  i a la seva predicció posterior.

El mètode PLSR pot proporcionar models de calibratge una mica més simples que el mètode PCR, encara que normalment el nombre de factors òptims sigui el mateix. Per a dades poc precises, és millor utilitzar el mètode PLSR que el mètode PCR. No obstant això, el preu que s'ha de pagar amb el PLSR és la major complexitat de l'algorisme de càlcul, i la pèrdua d'ortogonalitat dels factors  $T$  en comparació amb el mètode PCR. A continuació es descriu el mètode PLSR en la seva versió més senzilla en forma d'algorisme.

### 7.5.1. PLSR per a una variable (PLS1) cada vegada

#### 7.5.1.1. Calibratge

S'aplica successivament a cada una de les variables  $y$  (concentració de cada analit que es vol determinar). Es realitza un pretractament de les variables d'entrada  $X$ , que s'escalen a nivells de soroll similars. Se centren tant la matriu de respostes  $X$  com el vector que conté les concentracions de l'analit d'interès en les solucions patró  $y$ , per tal d'obtenir  $X_0$  i  $y_0$  (per subtracció dels valors de les mitjanes). Els passos següents de l'1 al 6 es realitzen per a cada factor  $a = 1, 2, \dots, A_{max}$ , on  $A_{max}$  és el nombre màxim de factors PLSR que s'han de calcular. Aquest nombre,  $A_{max}$ , pot ésser més gran que el nombre de fenòmens que s'espera que siguin presents a  $X$ , per tal d'incloure també en el model els fenòmens inesperats.

$$X_0 = X - 1x_m' \qquad y_0 = y - 1y_m$$



*Pas 1*

Es troba el vector *loading weight* ( $w_a$ ) unitari que maximitza  $w_a' X_{a-1}' y_{a-1}$ , és a dir, que fa màxima la covariància escalada entre  $X_{a-1}$  i  $y_{a-1}$  (la covariància entre les respostes instrumentals i les concentracions de l'analit en els patrons):

$$X_{a-1} = y_{a-1} w_a' + E,$$

$$w_a = c X'_{a-1} y_{a-1},$$

on

$$c = (y'_{a-1} X_{a-1} X'_{a-1} y_{a-1})^{-0.5}.$$

*Pas 2*

Es troben els factors  $t_a$  com a projeccions de  $X_{a-1}$  sobre  $w_a$  (model local):

$$X_{a-1} = t_a w_a' + E,$$

$$t_a = X_{a-1} w_a.$$

*Pas 3*

Es fa la regressió de  $X_{a-1}$  sobre els factors  $t_a$  per a trobar els *loadings*  $p_a'$  (model local):

$$X_{a-1} = t_a p_a' + E,$$

$$p_a = X_{a-1}' t_a / (t_a' t_a).$$

*Pas 4*

Es produeix a l'estimació del factor (*loading*) «químic»  $q_a$  utilitzant el model local:

Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

$$y_{a-1} = t_a q_a + f,$$

que té per solució:

$$q_a = y_{a-1}' t_a / (t_a' t_a).$$

### *Pas 5*

Es troben les noves matrius de residuals a  $X$  i  $y$  per subtracció de l'efecte ja explicat pel factor considerat.

$$E = X_{a-1} - t_a p_a' \quad f = y_{a-1} - t_a q_a$$

Es calculen tests estadístics i de detecció d'aberrants sobre aquests residuals després de considerar  $a$  factors.

Se substitueix:

$$X_a = E,$$

$$y_a = y,$$

$$a = a + 1.$$

### *Pas 6*

Es comprova si s'ha assolit el nombre òptim de factors PLS,  $A$ , que s'han de retenir en el model de calibratge. S'utilitzaran tests de validació per a veure que aquest és el nombre correcte.

#### 7.5.1.2. Predicció

Un cop establert el model de calibratge, es pot realitzar la predicció i l'anàlisi de mostres desconegudes. Per exemple, es pot utilitzar l'equació:

$$y = 1b_0 + Xb,$$

on:

$$b = W (P'W)^{-1} q,$$

$$b_0 = y_m - x_m' b.$$

$W$ ,  $P$  i  $q$  són les matrius i els vectors dels factors PLS obtinguts en el calibratge;  $y_m$  és la mitjana de concentracions emprada en el model de calibratge i  $x_m$  és la resposta centrada de la mostra problema o incògnita.

Dins de la quimiometria, el mètode PLS constitueix actualment una de les eines més emprades per a la modelització de les relacions lineals entre mesures multivariants. El mètode PLS ha estat introduït en la literatura química en forma d'algorisme, i només recentment han estat plenament enteses les seves propietats estadístiques i numèriques [7-10]. A més de l'algorisme NIPALS descrit en el present treball, han estat presentats altres algorismes que, essencialment, donen resultats molt semblats, però que, de vegades, en permeten una millor interpretació.

Quan les relacions entre les mesures multivariants no són lineals, és a dir, quan les relacions entre les mesures instrumentals (matriu  $X$ ) i les concentracions dels analits a determinar (matriu  $Y$ ) no són lineals, s'han desenvolupat tota una altra sèrie de mètodes de calibratge multivariant no lineal que no es troben descrits en el present treball [11].

El tractament de mesures multivariants que tenen una estructura més complexa, i que es troben agrupades en tensors d'ordre superior, com ara matrius (tensors d'ordre 2), cubs (tensors d'ordre 3) o hipercubs (tensors d'ordre superiors a 3), requereix la utilització de mètodes de calibratge d'ordre superior o mètodes de calibratge tensorial [12]. Exemples de mesures multivariants d'ordre superior es troben freqüentment en química analítica quan s'utilitzen les anomenades tècniques «hifenades» d'anàlisi, és a dir, quan la mostra s'analitza mitjançant l'aplicació simultània de dues o més tècniques instrumentals d'anàlisi, com ara la cromatografia i l'espectrometria, o quan s'utilitzen tècniques que ja proporcionen per elles mateixes una estructura superior de dades, com és el cas de la fluorescència, on excitació i emissió forneixen els dos ordres de mesura d'una matriu de dades en l'anàlisi de cada mostra. Aquest és un camp d'aplicacions analítiques actualment molt ric, i encara ho serà

més en un futur proper, ja que l'evolució dels mètodes instrumentals d'anàlisi es produeix simultàniament a l'evolució i el desenvolupament dels nous procediments quimiomètrics.

Tant els mètodes de calibratge no lineal com els mètodes de calibratge tensorial requereixen un tractament detallat i aprofundit, i, per tant, no són descrits en aquest treball, dedicat especialment als mètodes de calibratge lineal.

## REFERÈNCIES

---

1. R. S. HUNTER (1975). *The measurement of the appearance*. Nova York: John Wiley and Sons.
2. R. S. HUNTER (1983). «Quantification of sensory colour differences from physical measurement: Implications for food appearance». A: VALBERG, SEIM, MARTENS [et al.] [ed.], *Food Research and Data Analysis*. Londres: Applied Science Publishers.
3. H. MARTENS i T. NAES (1989). *Multivariate Calibration*. Londres: John Wiley and Sons.
4. H. WOLD (1978). *Technometrics*, 20, 397-406.
5. E. R. MALINOWSKI (1991). *Factor Analysis in Chemistry*. 2a. ed. Nova York: John Wiley and Sons.
6. H. WOLD (1981). «Soft modeling: the basic design and some extensions.» A: K. G. JÖRESKOG i H. WOLD [ed.]. *Systems under indirect observation, casuality-structure prediction*. Amsterdam: North Holland.
7. S. DE JONG (1993). *Chemom. and Intelli. Lab. Systems*, 18, 251-263.
8. A. LORBER, L. E. WANGEN i B. R. KOWALSKI (1987). *Chemometrics*, 1, 19-31.
9. R. MANNE (1987). *Chemom. and Intelli. Lab. Systems*, 2, 283-290.
10. A. HÖSKULDSSON (1987). *J. of Chemometrics*, 2, 211-228.
11. S. SEKULIK, M. B. SEASHOLTZ, Z. WANG i B. R. KOWALSKI (1993). *Anal. Chem.*, 65, 835A-845A.
12. E. SÁNCHEZ i B. R. KOWALSKI (1988, 1990). *J. of Chemometrics*, 2; 247-263, 265-280; 4, 29-45.

---

## 8. MIRANT AMB UNS ALTRES ULLS: EL TRACTAMENT D'IMATGES

---

Marcelo del Giorgio, Xavier Llovet i Antònia Sanz\*

---

### 8.1. DESCRIPCIÓ DE L'APARELL

---

L'experiment que ens ocupa és veure, i no només mirar; és interpretar la imatge observada, és extraure informació d'ella. L'instrument del qual ens servirem consta d'un ull i un cervell. L'ull ha d'ésser capaç d'adquirir les imatges; el cervell, d'interpretar-les.

L'instrument que ha d'ésser l'ull és, en essència, una càmera de vídeo, és a dir, una òptica adequada i una col·lecció enorme de sensors de llum ordenats com en una matriu en el pla on es projecta la imatge per l'òptica. Aquests sensors donen un senyal elèctric proporcional a la intensitat de la llum que els arriba. Un convertidor analògicodigital (A/D) digitalitza aquests senyals, és a dir, els quantifica en un cert nombre de nivells, que podran ésser emmagatzemats per un ordinador, «el cervell», el qual podrà finalment extraure la informació desitjada.

Així, en el cervell quedarà, no la imatge real, que és la intensitat de llum provinent d'una escena, o sigui una funció contínua (intensitat) de variables contínues (posició), sinó una imatge digital que és una quantificació (realitzada pel convertidor A/D) d'una presa de mostra espacial d'aquesta intensitat (corresponent a la matriu de sensors), o sigui, una funció discreta de variables discretes.

Com que l'ordinador que emmagatzema la informació imposa un lògica binària, el convertidor A/D es caracteritza pel nombre de bits

\* Unitat de Tractament d'Imatges, Serveis Científicotècnics, Universitat de Barcelona.

de sortida (zeros o uns), que són normalment, quatre, vuit o setze.

Per a fer-nos-en una idea, en una càmera en blanc i negre, si el convertidor és de vuit bits, podem obtenir una imatge amb 256 nivells de grisos diferents; si, per contra, té setze bits, n'hi haurà 65.536. Aquí s'ha de recordar que l'ull humà sap distingir de trenta a seixanta grisos diferents. Un instrument típic té una xarxa de 512 files amb 512 sensors cadascuna, i amb un convertidor A/D de vuit bits, la qual cosa fa que cada imatge en blanc i negre amb 256 nivells de grisos ocupi un espai de 262.144 bytes en un ordinador.

Si el que es desitja és veure en color, s'ha de tenir en compte que la llum policromàtica es pot representar com una combinació additiva de tres colors primaris, i es pot definir una àlgebra de colors, concretament un espai vectorial. Llavors, en comptes de tenir un sol sensor per punt de la xarxa, hi ha una tripleta, i cada sensor de la tripleta és sensible a un dels colors base. D'aquesta manera, s'obtenen tres senyals independents a cada punt, i si, per exemple, disposem de convertors A/D de vuit bits, tindrem, lògicament, vint-i-quatre bits per punt de la imatge i, consegüentment, haurem triplicat l'espai que ocupava una imatge en blanc i negre.

L'ordinador actua com a receptor de tota aquesta informació, la qual pot processar mitjançant mètodes matemàtics, així com visualitzar-la.

## 8.2. PRECISIÓ DE L'ÀPARELL DE MESURA

---

Quan parlem d'un aparell de mesurament, sempre tenim un instrument i un observador; del conjunt dependrà la precisió de les mesures.

### 8.2.1. *La precisió de l'instrument*

En el nostre cas, l'instrument és l'ull, o sigui la càmera i el convertidor A/D. Aquest instrument de mesura té una precisió intrínseca que dependrà de la bondat de l'òptica de la càmera, de la qualitat i la quantitat dels sensors elementals que hi disposem per a prendre mostra de la intensitat de llum, de l'electrònica associada, i del nombre de bits del convertidor que quantifica aquestes mostres. Hi ha, però, altres factors externs a l'instrument que empitjoren la precisió de la captació de la imatge:

— Factors ambientals, com ara voler veure amb poca llum, ja que sempre que es mesura radiació, el comptatge és un procés de Poisson, és a dir, un procés en el qual les fluctuacions són inversament proporcionals a l'arrel quadrada del nombre de fotons que arriben al sensor. Això fa que, per a una escena amb poca llum, s'obtingui una imatge de menor precisió (imatge nevada), la qual es podrà millorar augmentant el temps d'exposició o el flux de llum, que millorarà l'estadística del comptatge.

— Defectes de manipulació, com no enfocar correctament l'escena desitjada, o com moure la càmera, o l'escena, a l'hora d'adquirir la imatge.

— El fet que hi hagi gran distància entre l'instrument i l'escena; pensem, per exemple, en una escena a la Terra i una càmera instal·lada en un satèl·lit a gran altura.

### 8.2.2. *La precisió de l'observador*

L'observador és l'ordinador, amb l'avantatge de la seva invariabilitat temporal. Això ens condueix a pensar que els errors de mesura d'un objecte de la imatge deguts a l'observador no existeixen, però no és així. Hi ha decisions que ha de prendre que es basen en estimacions estadístiques, les quals originaran, en general, errors aleatoris, però poden també originar errors sistemàtics.

A més, en moltes ocasions les condicions de treball no estan fixades i al seu darrere es troba un operador (nosaltres), que és qui dona els paràmetres que definiran les pautes a seguir pel mètode, la qual cosa s'ha de comptar com un altre factor que modifica la precisió de la mesura.

Centrarem la nostra atenció en un cas particular de l'anàlisi d'imatges per concretar idees. Analitzarem la *suma de l'àrea d'una regió* dins la imatge. Per a aquest fi utilitzarem dos exemples.

#### 8.2.2.1. Primer exemple

Prenem, per exemple, una imatge senzilla que correspon a un aliatge de Cu-Ag-S, vista en un microscopi electrònic de rastreig. Com es pot apreciar en la figura 1, hi ha tres fases ben determinades. Aquest fet es reflecteix en el fet que, si construïm un histograma (població de punts amb cada nivell de gris, on el nivell 0 cor-

respon al negre i el nivell 255 correspon al blanc), veurem tres pics ben diferenciats, com es pot apreciar en la figura 2, que corresponen a les tres fases. Ens proposem mesurar l'àrea ocupada per la fase de Ag, que és la més clara i que correspon al pic de nivell més alt. En primer lloc, haurem de determinar la frontera entre aquesta fase i la resta de la imatge, posant en blanc els píxels que pertanyen al seu pic i en negre tota la resta. És evident que, ara, hem de començar establint on són els límits del pic a l'histograma. Hem donat quatre possibles límits, que els mostrem en les figures 3, 4, 5 i 6. Un cop ressaltada la fase clara podem extraure'n informació, podem determinar els objectes que s'hi troben a través d'una cerca de tots els punts que representen una vora entre el blanc i el negre, tal com es pot veure en la figura 7. Ja amb els objectes extrets, és possible el càlcul de qualsevol paràmetre d'aquests, com són les àrees.

Tal com s'aprecia en les figures 3, 4, 5 i 6, en canviar els límits del pic a l'histograma variem les àrees de les regions blanques. És a partir d'això que ens adonem que som un observador testimoni, que donem a l'ordinador un criteri a seguir. En aquest exemple senzill que hem mostrat, l'error que es comet és de tipus sistemàtic.

Un detall que s'ha de tenir en compte és que, en quantificar l'àrea d'un objecte, ho fem en termes del punts que ocupa. D'aquí a donar-la en unitats comparatives, s'ha de determinar l'àrea en el pla de l'escena que ocupa un sensor elemental, que també originarà un possible error sistemàtic.

### 8.2.2.2. Segon exemple

Un altre exemple és el que presentem en la figura 8, on podem veure unes partícules que es diferencien respecte al fons, no pel to de gris com abans, el qual caracteritzava una fase, sinó pel patró de variació d'aquests tons, que consisteix en una variació des d'un to molt fosc fins a un to molt clar.

Prenem una funció adequada per ajustar el fons de la imatge. Perquè l'ajust sigui només amb els punts del fons, utilitzarem un procés que ajusta la funció en forma iterativa. En un primer pas, aquest procés iteratiu dóna el mateix pes a cada punt; en els passos següents baixa el pes dels que tenen una diferència més gran amb l'ajust i, per contra, puja el dels que tenen una diferència menor. Tot això fins que la variació de la fluctuació mitjana sigui molt petita o que el nombre



de passos sigui molt gran. Amb això s'aconsegueix que l'ajust es faci principalment amb els punts que s'assemblen més a la funció proposada. Amb aquests requisits assolits podem transformar la imatge original en una nova imatge on els tons de gris de cada punt siguin proporcionals a la diferència entre la intensitat de la imatge original i la prevista per la funció ajustada, en unitats de desviacions estàndard ( $\sigma$ ), que podríem anomenar *imatge de fluctuacions* (figura 9).

Per a distingir un objecte en aquesta imatge de fluctuacions, tenim en compte que, si un píxel és molt clar o molt fosc (per exemple, s'allunya del fons més de tres o quatre vegades la desviació estàndard, o sigui, més de tres o quatre unitats sigma), té poques probabilitats de pertànyer al fons, i moltes d'ésser un objecte. Aquests píxels, per tant, es consideren com a llavors de possibles objectes. Al voltant d'aquestes llavors, pot donar-se el cas que trobem píxels amb tons menys extrems (per exemple, fins a dues unitats sigma) que, per la seva proximitat a una llavor, tenen moltes probabilitats de formar part d'un objecte i no del fons.

Seguint aquest criteri, fem una nova imatge en què cada píxel prendrà un de tres nivells: si pertany a un objecte clar, el posem en blanc; si pertany a un de fosc, en negre, i si no, el posem en gris mitjà. Aquest procés s'anomena *ternarització*. Seguidament, les regions blanques i negres molt properes es connectaran i formaran un sol objecte, ja que el patró que els caracteritzava consistia en una variació del to de fosc a clar.

L'operador fixa els valors dels llindars abans esmentats, que determinen el resultat d'aquest mètode. Analitzem la variació del resultat que s'obté d'acord amb la decisió que pren l'operador.

Si per al llindar que fixa la presència d'una llavor escollim un valor de moltes unitats  $\sigma$ , la quantitat d'objectes que es troben és menor que si n'escollim un de més baix, ja que ens quedem només amb els objectes més brillants i els més foscos. Pel que fa als llindars que fixen quins píxels s'han d'agrupar al voltant de les llavors (llindar de nucleació), si escollim un valor de més unitats  $\sigma$ , s'obté com a resultat objectes menys extensos.

Podem veure els efectes esmentats sobre la imatge de la figura 9.

En la figura 10 hem pres un valor per a les llavors fosques i les clares de  $15 \sigma$  i per al llindar dels píxels nucleats de  $7,5 \sigma$ ; en canvi, en la figura 11 hem canviat el valor de les llavors fosques a  $12,5 \sigma$ . Com podem apreciar, l'última imatge detecta més objectes foscos.

Per contra, en la figura 12 i la figura 13 hem posat per als llindars

de les llavors els mateixos valors que la figura 10, però hem canviat els llindars de nucleació. En la figura 12 hem posat  $10\sigma$ , i en la figura 13,  $12,5\sigma$ . En aquest últim cas, els objectes són menys extensos.

Després d'aquest procés, i atès que els objectes queden totalment caracteritzats pel seu to blanc i negre, i el fons, per un to gris mitjà, estem en condicions d'aplicar el procediment del primer exemple sobre l'histograma, fent que el fons passi a negre i la resta, a blanc, cosa que ens permet obtenir imatges com la de la figura 14, i extraure finalment les vores dels objectes, com es veu en la figura 15, amb les quals calculem la seva àrea.

Per tal d'arribar a aquest punt, hem passat dues etapes, que han generat una degradació de la informació. En la primera, o sigui, quan hem passat a una imatge de fluctuacions, hem introduït un error estadístic, ja que el procés d'ajust utilitzat és intrínsecament aleatori. En la segona etapa, quan escollim els diferents llindars a fi de detectar els objectes i la seva extensió, hem generat errors de tipus sistemàtic, com resulta del fet que a mesura que el llindar de nucleació creix, l'extensió dels objectes decreix.

### 8.3. CONCLUSIONS

---

A partir d'aquests exemples podem observar de quina manera es poden simular alguns processos elementals del *veure*. Hem simulat la mesura de les dimensions d'objectes, la qual cosa implica el reconeixement dels seus límits. Aquest problema involucra el de l'existència d'un valor *exacte*, que és la causa dels errors sistemàtics que mencionàvem. De fet, és el mateix que ens passa quan volem mesurar la longitud d'un objecte, ja que la transició de l'objecte al fons és gradual; no hi ha un tall net.

Hem vist de quina manera podem utilitzar eines estadístiques per a emular el que fa *trivialment* el nostre cervell a l'hora d'identificar objectes. Perquè aquests algorismes tinguin una bona precisió, potser millor que l'obtinguda per nosaltres, és necessària una gran quantitat d'informació provinent de l'escena. Per contra, analitzar estadísticament el gran volum de dades corresponent, fa que el temps emprat sigui molt llarg, i segons quin sigui l'objectiu perseguit pot ésser que això no sigui operatiu. En tot cas, a mesura que els ordinadors millorin les seves prestacions i es desenvolupin algorismes més eficients, es podrà aconseguir que ho sigui.



FIGURA 1. Imatge química d'un aliatge de Cu-Ag-S vista amb un microscopi electrònic.

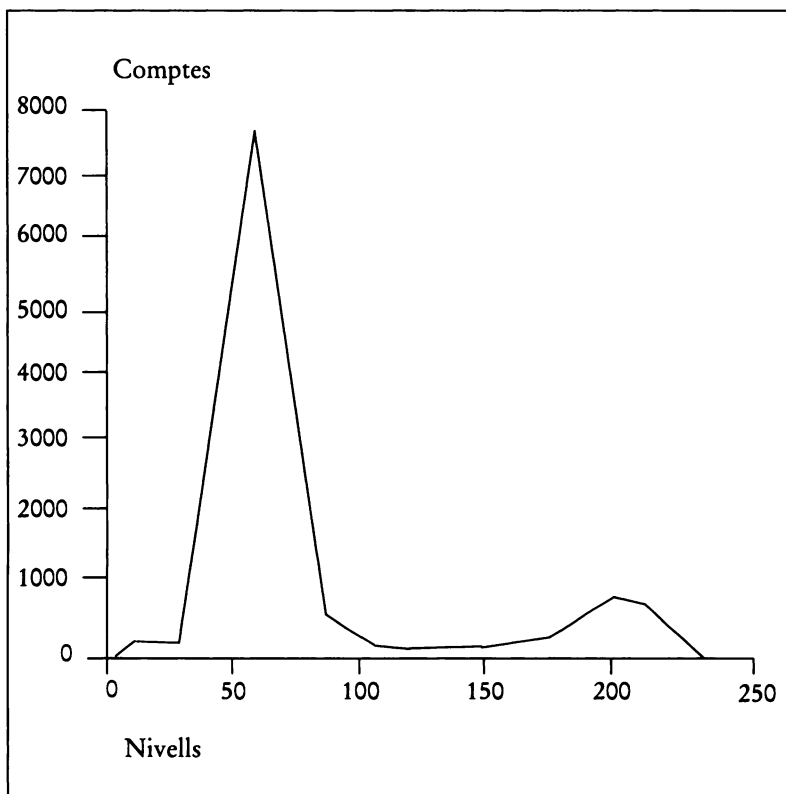


FIGURA 2. Histograma de la imatge de la figura 1.



FIGURA 3. Binarització de la imatge de la figura 1, amb els límits entre 80 i 255.

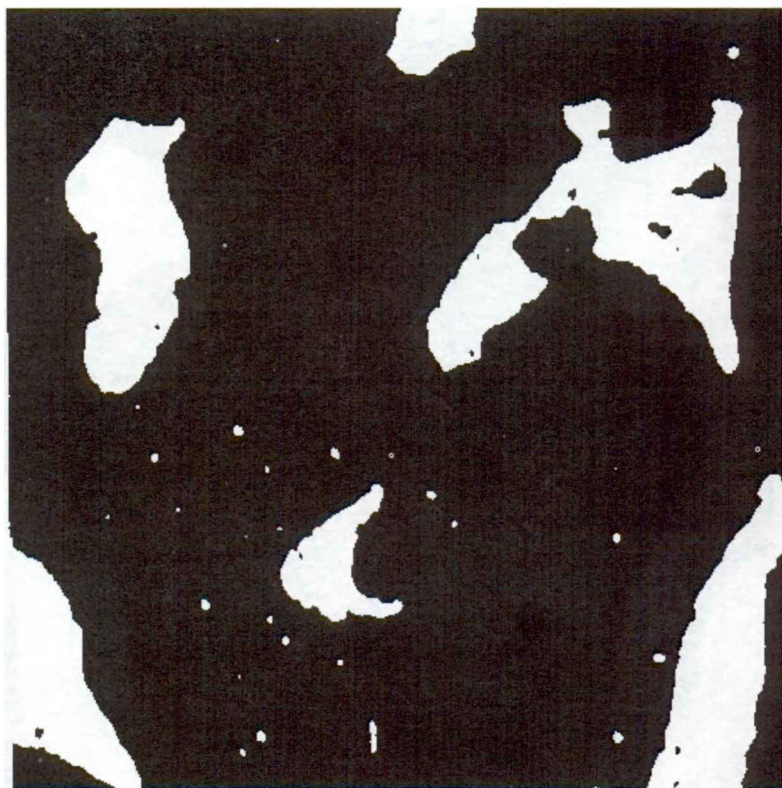


FIGURA 4. Binarització de la imatge de la figura 1, amb els límits entre 115 i 255.

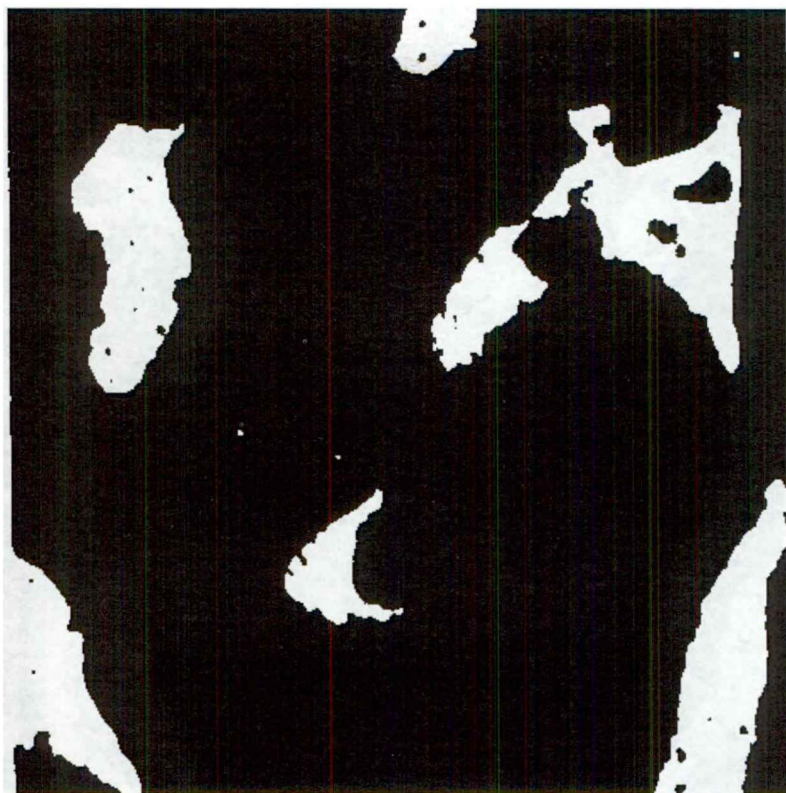


FIGURA 5. Binarització de la imatge de la figura 1, amb els límits entre 146 i 255.



FIGURA 6. Binarització de la imatge de la figura 1, amb els límits entre 180 i 255.



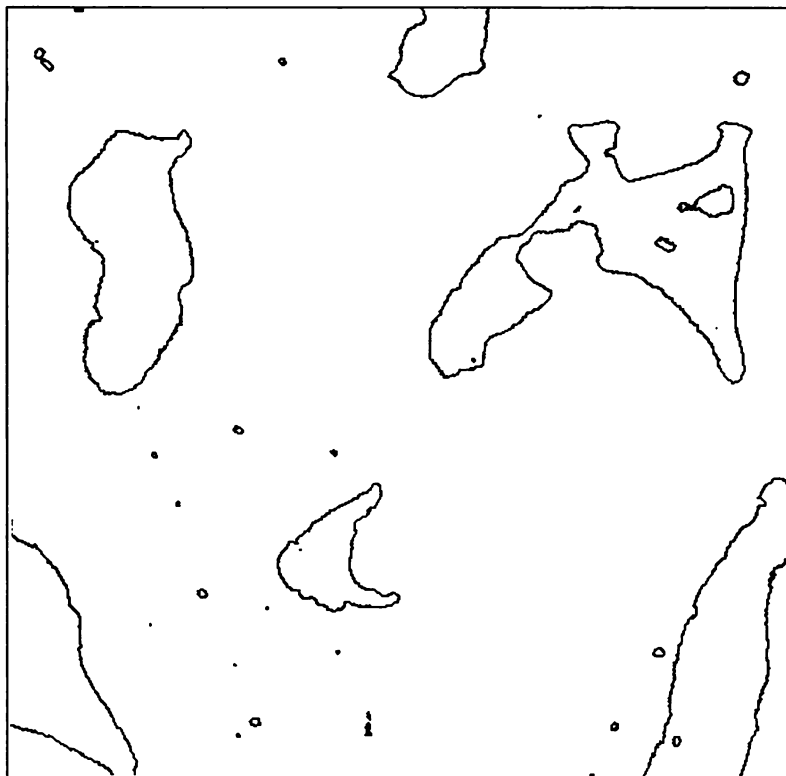


FIGURA 7. Objectes de la imatge de la figura 1 a partir de la binarització de la figura 4.

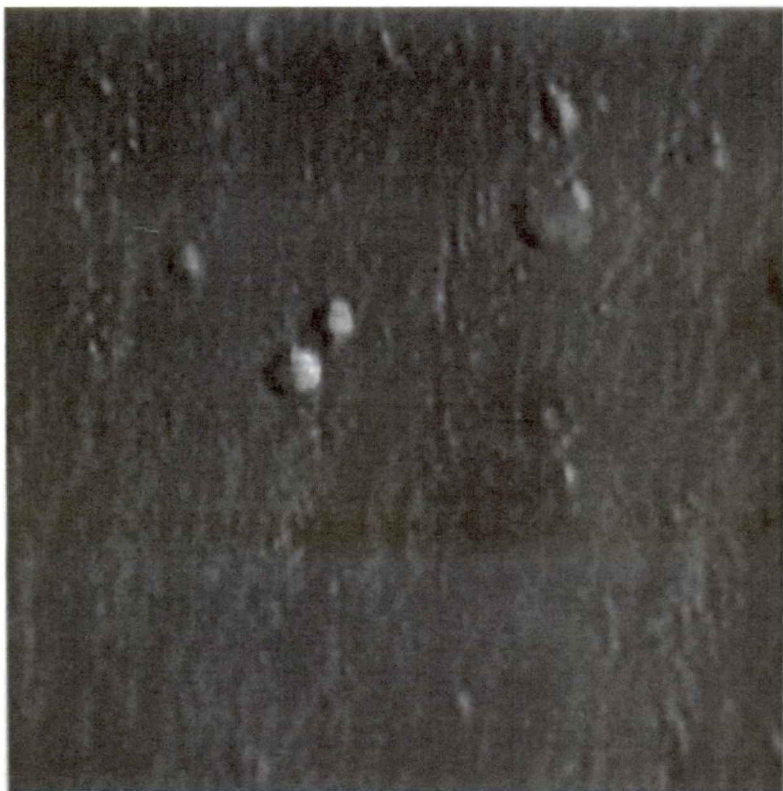


FIGURA 8. Imatge topogràfica d'un aliatge de Cu-Ag-S vista amb un microscopi electrònic.

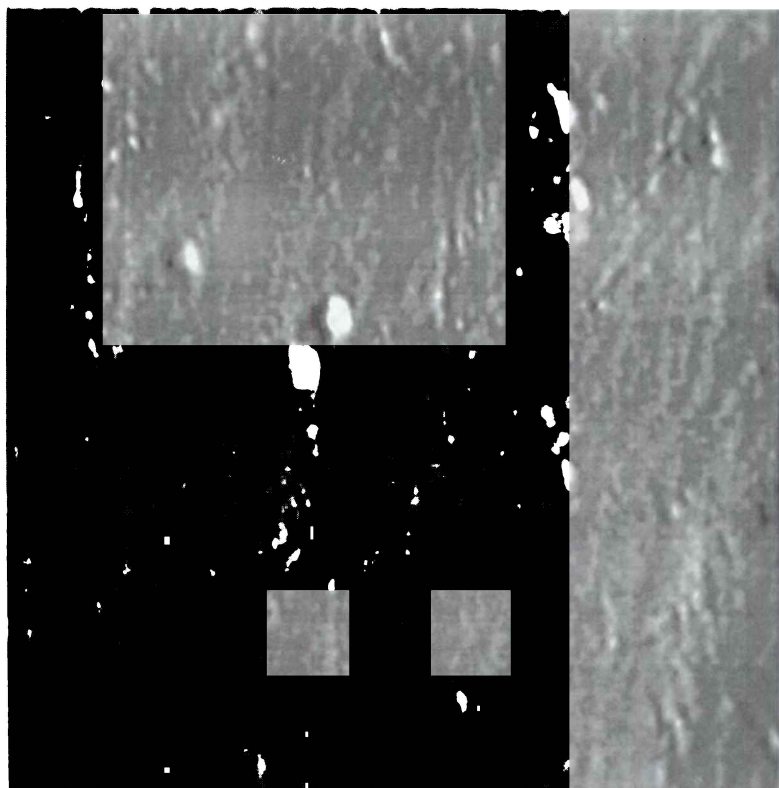


FIGURA 9. Imatge de fluctuacions corresponent a la de la figura 8.

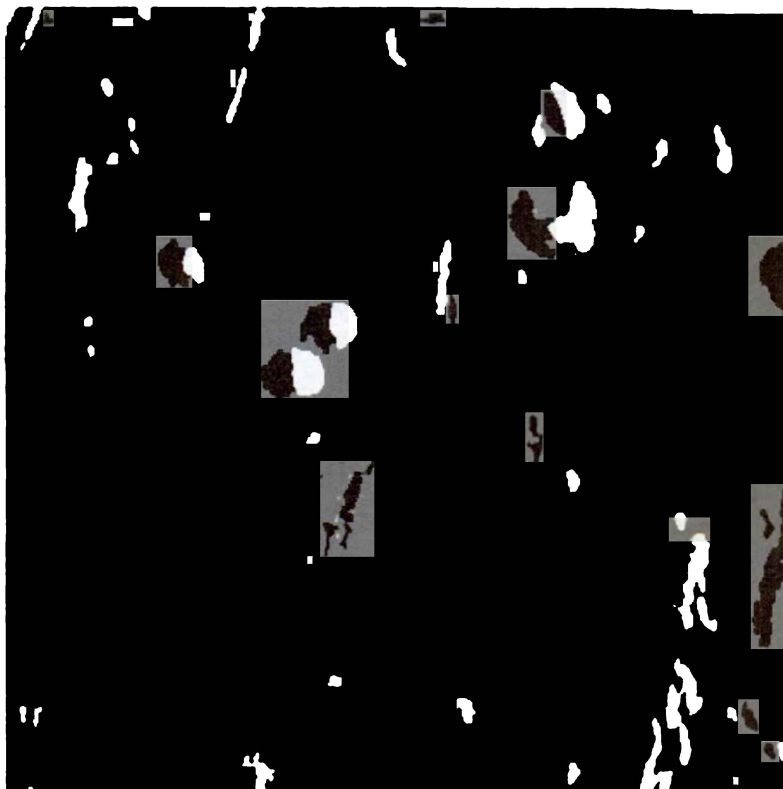


FIGURA 10. Ternarització de la imatge de la figura 9 amb un valor del llindar de llavor (fosc o clar) de  $15 \sigma$  i un valor del llindar de nucleació de  $7,5 \sigma$ .

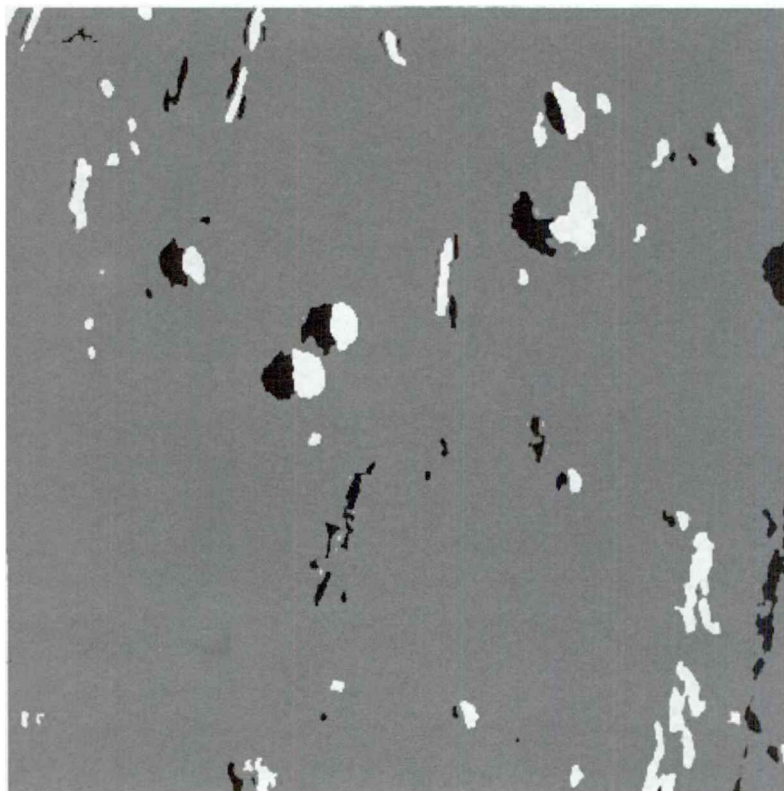


FIGURA 11. Ternarització de la imatge de la figura 9 amb un valor del llindar de llavor fosc de  $12,5 \sigma$  i de llavor clar de  $15 \sigma$ , i un valor del llindar de nucleació de  $7,5 \sigma$ .

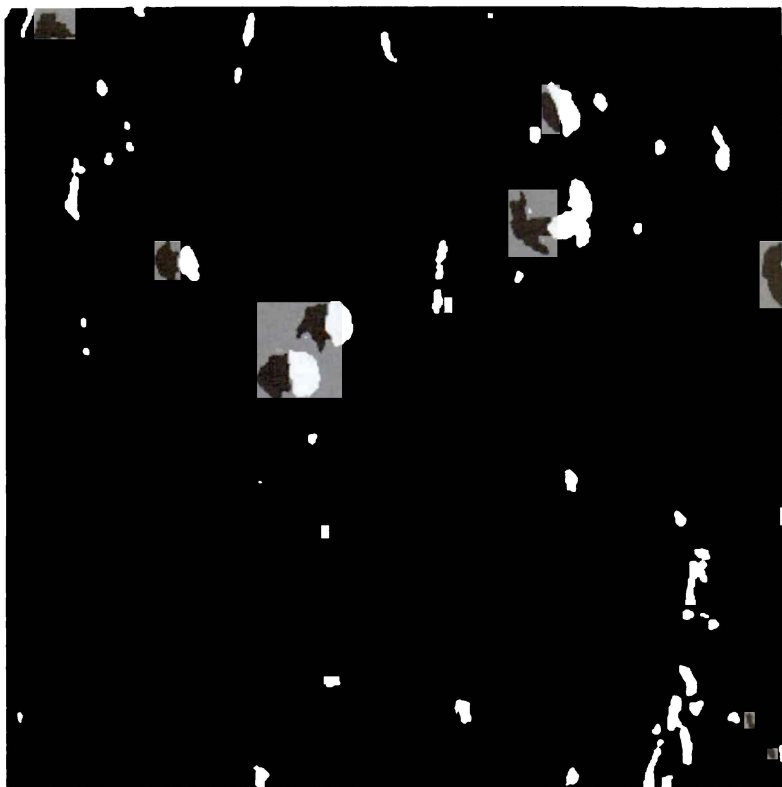


FIGURA 12. Ternarització de la imatge de la figura 9 amb un valor del llindar de llavor (fosc i clar) de  $15\sigma$  i un valor del llindar de nucleació de  $10\sigma$ .

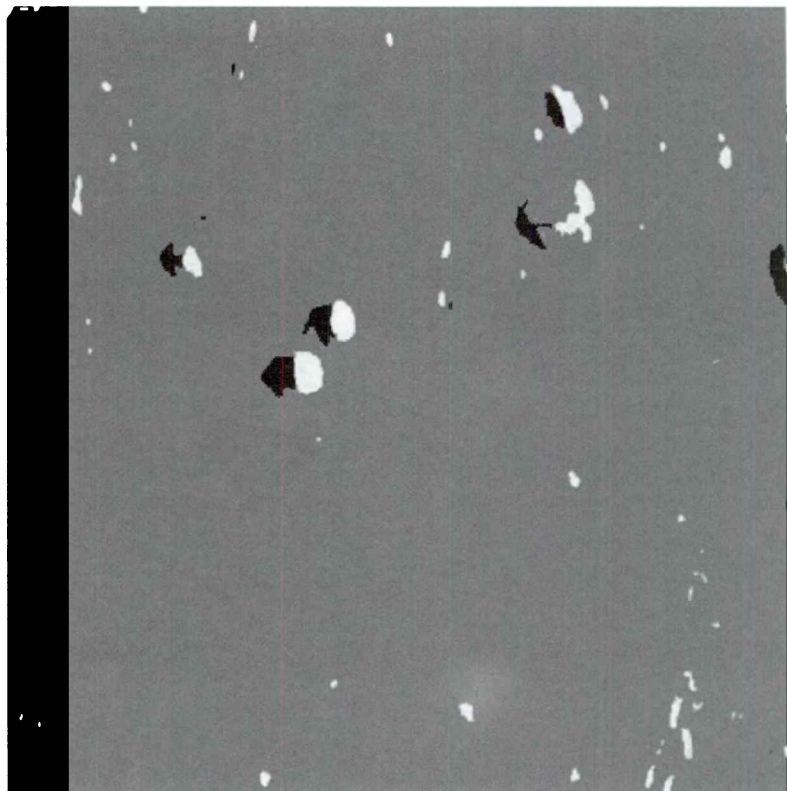


FIGURA 13. Ternarització de la imatge de la figura 9 amb un valor del llindar llavor (fosc i clar) de  $15 \sigma$  i un valor del llindar de nucleació de  $12,5 \sigma$ .

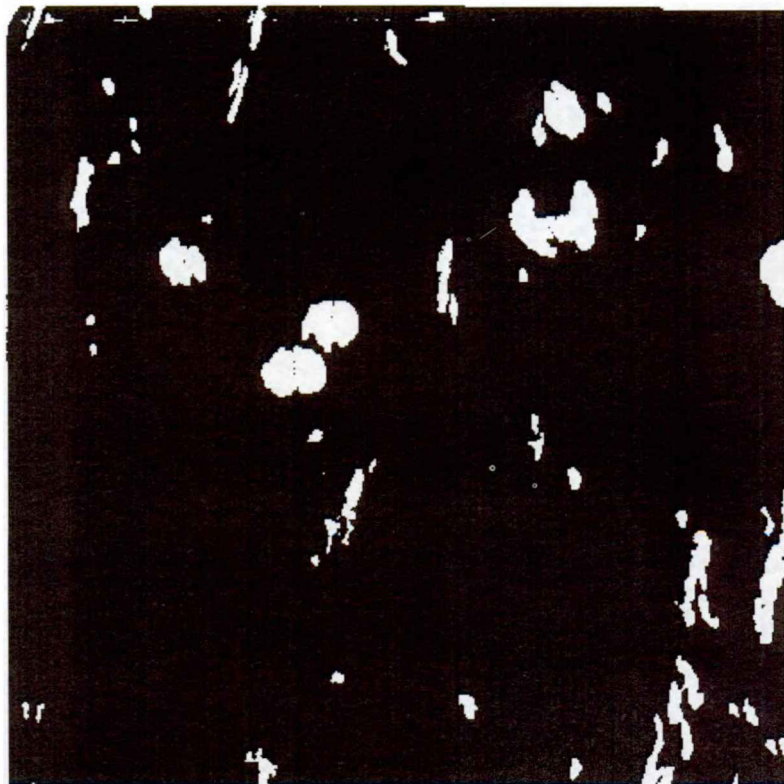


FIGURA 14. Binarització de la imatge de la figura 10.



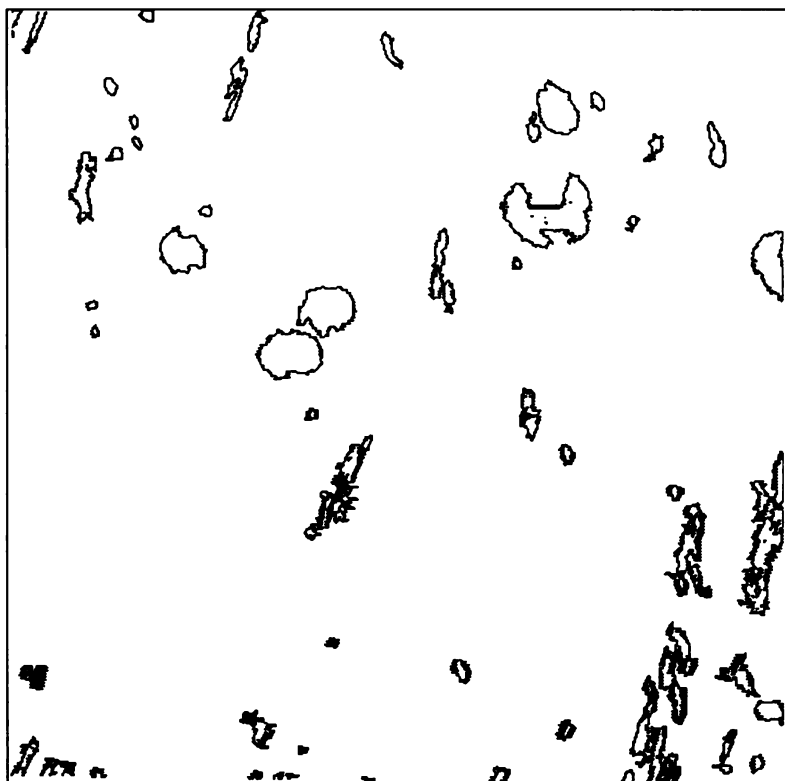


FIGURA 15. Vores dels objectes de la imatge de la figura 8 a partir de la binarització de la figura 14.



## ÍNDIX

	<u>Pàg.</u>
1. Del plaer dels sentits al plaer de les xifres o de l'alquímia a la quimiometria . . . . . ( <i>Enric Casassas i Simó</i> )	7
2. Introducció a la neurofisiologia dels sentits . . . . . ( <i>Josep M. Arqué i Bertran</i> )	55
3. La mesura psicològica de les sensacions: detecció, discriminació, escalament . . . . . ( <i>Joan M. Malapeira i Gas</i> )	67
4. Els sentits com a instruments de mesura . . . . . ( <i>Xavier Tomàs i Morer</i> )	125
5. L'art del mesurament: exactitud i precisió de les mesures ( <i>Enric Casassas i Simó</i> )	145
6. El calibratge dels instruments de mesura analítica: calibratge univariant . . . . . ( <i>Romà Tauler i Anna Izquierdo-Ridorsa</i> )	167
7. La instrumentació moderna i els mètodes de calibratge multivariant . . . . . ( <i>Romà Tauler i Anna Izquierdo-Ridorsa</i> )	207
8. Mirant amb uns altres ulls: el tractament d'imatges . . . . . ( <i>Marcelo del Giorgio, Xavier Llovet i Antònia Sanz</i> )	233









