

Empleo de la repetición de medidas para mejorar la incertidumbre estándar

Introducción

La incertidumbre estándar resultante de efectos aleatorios procede a menudo de experimentos repetidos y se cuantifica en términos de desviación estándar s de los valores medidos de la magnitud. Si lo que se requiere es la incertidumbre estándar de una sola medida de la magnitud, esta es parte simplemente la desviación estándar observada s ; pero si el resultado es la media de n medidas, la incertidumbre estándar $u_{\bar{x}}$ se reduce a la desviación estándar de la media:

$$u_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad \text{Ec. (1)}$$

El Ejemplo 1 muestra la aplicación de la Ec. (1) cuando se estima la incertidumbre de un valor medio, pero no cuando se considera la incertidumbre de observaciones individuales.

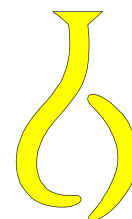
Ejemplo 1

Una pipeta volumétrica se calibra con 12 iteraciones; se calcula la media y la desviación estándar. La Ec. 1 se utiliza para estimar la incertidumbre estándar del valor medio. Sin embargo, al usar la pipeta para dispensar una alícuota, la Ec. 1 no se emplea, y la incertidumbre estándar de los efectos aleatorios en una medida individual es la desviación estándar s

Para que la Ec. (1) sea válida es necesario que todas las medidas sean independientes y procedan de una misma muestra estable, ensayada bajo las mismas condiciones. Las condiciones de medida para las mediciones pueden ser, por ejemplo: 1) condiciones de repetibilidad, 2) condiciones de precisión intermedia (reproducibilidad dentro del laboratorio) o 3) condiciones de reproducibilidad.

Es muy importante tener en cuenta que la incertidumbre estándar calculada mediante la Ec. 1 proporciona solamente la estimación de incertidumbre debida a los efectos aleatorios bajo las condiciones de medida específicas en las que fueron realizadas las observaciones y es estrictamente válida para observaciones independientes.

Puede ser complicado decidir si las observaciones son suficientemente independientes para aplicar la Ec. 1, y no existe una regla general y sencilla. Los párrafos siguientes proporcionan ejemplos que ayudan a identificar casos en los que la Ec. 1 se puede usar con seguridad.



Eurachem

A FOCUS FOR
ANALYTICAL CHEMISTRY
IN EUROPE

Ejemplo donde la Ecuación (1) puede aplicarse

Medida de muestras no homogéneas

Si la falta de homogeneidad de las muestras es el mayor componente de la incertidumbre el laboratorio puede decidir medir más alícuotas de cada muestra con el fin de reducir la incertidumbre estándar. Si todas las medidas se realizan en condiciones de repetibilidad, es decir, manteniendo las mismas condiciones a lo largo de todo el procedimiento, incluyendo la repetición de muestreo aleatorio de la muestra, entonces debería emplearse la desviación estándar de la media dada por la Ec. (1) para estimar la incertidumbre debida a la variación observada en condiciones de repetibilidad.

Ejemplos donde la Ecuación 1 no puede emplearse

En los párrafos siguientes se presentan dos ejemplos en los que ni la desviación estándar ni la desviación estándar de la media pueden emplearse sin realizar un análisis posterior de los datos.

Mediciones realizadas en grupos

Un ejemplo son los datos de control de calidad interno para un procedimiento de medida que incluye una calibración diaria antes de cada análisis. Queremos calcular la incertidumbre estándar del valor medio de los datos para establecer la línea central en un gráfico de control. Los datos derivan de mediciones de control de calidad sobre muestras estables, realizadas por duplicado diariamente y a lo largo de un período de tiempo (digamos p días), generando un total de $2p$ observaciones; es decir, p grupos de dos medidas. Puesto que cada par de medidas duplicadas tienen en común un error de calibración único; los duplicados dentro del conjunto de datos no son estrictamente independientes y la Ec. (1) no puede usarse directamente para todas las $2p$ observaciones. La incertidumbre de la media puede calcularse más fácilmente a partir de la desviación estándar de las p medias de cada día y dividiendo por \sqrt{p} . El análisis de varianza también puede ser útil en casos similares. Principios similares aplican a otros tipos de agrupamientos, como operadores, instrumentos, etc.

Mediciones cuando la muestra o el sistema de medida no es estable en el tiempo

Otro ejemplo habitual es el de datos dependientes del tiempo. La dependencia del tiempo puede deberse a la deriva instrumental o a un cambio real de la concentración con el tiempo. En estos casos, el error de una observación determinada se debe en parte al azar y en parte 'arrastrado' de observaciones previas. De nuevo, los errores que afectan a cada observación no son independientes ya que parte del error es común con observaciones sucesivas.; la Ec. (1) no puede emplearse y para procesar los datos, deben aplicarse técnicas estadísticas más complejas, que permitan establecer correlaciones.

Para más información sobre el tratamiento de datos correlacionados en la evaluación de la incertidumbre, ver Eurolab Technical Report 1/2006: Guide to the Evaluation of Measurement Uncertainty for Quantitative Test Results, Appendix A.5 www.eurolab.org.