

LA MEDIDA Y SUS ERRORES

Magnitud, unidad y medida.

Magnitud es todo aquello que se puede medir y que se puede representar por un número. Para obtener el número que representa a la magnitud debemos escoger una cantidad de esa magnitud que tomamos como unidad; las unidades deben ser reproducibles, inalterables, universales y contrastables.

La medida es el resultado de comparar la cantidad de magnitud que queremos medir con la unidad de esa magnitud; este resultado se expresa mediante un número seguido de la unidad que hemos utilizado. Medir es el proceso empírico y objetivo mediante el cual se asignan números a las propiedades de los objetos o sucesos del mundo real, de forma que las relaciones entre los números describan las relaciones entre las propiedades de los objetos o sucesos.

Sistema Internacional de unidades.

Trata de establecer a escala mundial un sistema coherente de unidades, por el que cada país ha establecido por ley un sistema de unidades de uso obligatorio en la industria y el comercio.

Establece como magnitudes fundamentales longitud, masa, tiempo, corriente eléctrica, temperatura y cantidad de materia; magnitudes complementarias son el ángulo plano y el ángulo sólido. Las demás magnitudes que se relacionan con las fundamentales mediante fórmulas matemáticas son las magnitudes derivadas.

Exactitud.

Es el grado de concordancia entre el valor real y el valor observado de un resultado, indicando la proximidad de una medida a su valor aceptado expresada en términos de error absoluto o relativo; supone una comparación frente a un valor verdadero aceptado como tal, dado por el valor teórico de la magnitud a medir, del cual se conoce el intervalo en el que está comprendido, que es al que tiende la representación asintótica de las medidas realizadas cada vez con más precisión.

Precisión.

Es el grado de concordancia entre los resultados obtenidos al aplicar el procedimiento experimental repetidas veces bajo las condiciones establecidas y se utiliza para describir la reproducibilidad de los resultados definido como la concordancia entre los valores numéricos de dos o más mediciones que se han obtenido de manera idéntica.

Existen varios métodos para evaluar la precisión de los datos: absolutos (desviación respecto a la media, intervalo o recorrido) o relativos (varianza, desviación típica, etc.), todos ellos repitiendo los experimentos en las mismas condiciones.

Imprecisión de la medida. Incertidumbre.

La medida de la precisión se expresa en términos de imprecisión e informa de los límites inferior y superior en los que con cierta seguridad está el valor que deseamos conocer. La medida siempre debe ir acompañada de su imprecisión, la cual depende del número de medidas realizadas. La desviación estándar de los resultados de las mediciones es la medida cuantitativa de la dispersión de las medidas realizadas en torno a la media, por lo que es una medida de la incertidumbre de cada medida; el cuadrado de la desviación estándar es la varianza.

La precisión alude al pequeño margen de incertidumbre de las medidas analíticas existente en torno al valor medido, cuyos factores responsables son los errores determinados y los errores indeterminados o aleatorios. El valor que se estima como verdadero estará comprendido entre los valores de la media \pm la incertidumbre; para aumentar la precisión, es necesario mejorar la calidad del método o del instrumento, además del tratamiento estadístico de múltiples medidas.

Error absoluto y relativo.

El error absoluto indica el grado de aproximación y da un indicio de la calidad de la medida, haciendo referencia a la imprecisión que acompaña a la medida. El error relativo indica la calidad de la medida, definiéndose como el cociente entre el error absoluto y el valor que se tiene como verdadero.

Sensibilidad.

Es la relación entre la señal dada por el equipo instrumental y el valor del parámetro medido. La sensibilidad de calibración es el valor de la pendiente de la curva de calibración a la concentración de interés, mientras que la sensibilidad analítica es el cociente entre la pendiente de la curva de calibración y la desviación estándar de las señales.

Selectividad.

Es la capacidad de un método de ensayo de dar resultados correctos para la determinación de un analito particular cuando esta se realiza sobre una muestra compleja, condicionada por la respuesta del equipo instrumental únicamente al estímulo de entrada de diseño.

Resolución del aparato de medida.

Mínimo de señal de salida detectable cambiando de forma continua el estímulo excitador, siendo mayor la resolución cuantos más valores de excitación discrimine y mayor rango de salida presente. Es la menor división de la escala del instrumento de medida y se corresponde con la menor cantidad que es posible medir con él; se mide en unidades de respuesta o señal de salida (eje de ordenadas).

Umbral de respuesta.

La mínima variación de la excitación que causa variación en la señal de salida, dado como el mínimo de estímulo excitador que causa variación en la salida, partiendo del reposo; se mide en unidades de excitación (eje de abcisas).

Comportamiento temporal del instrumento de medida.

Se cuantifica mediante variaciones porcentuales por unidad de tiempo, y se caracteriza definiendo las siguientes magnitudes:

- **Estabilidad:** Mantenimiento de la función de respuesta con el tiempo, por medio de ciclos de calibrado.
- **Deriva:** Variación lenta de una característica metrológica de un instrumento de medida manteniendo la excitación con un funcionamiento prolongado.
- **Repetibilidad:** Precisión bajo condiciones en las que los resultados de una medición se obtienen con el mismo método, con el mismo operador, utilizando el mismo instrumento de medida y durante un corto intervalo de tiempo, por medio de ciclos de medida consecutivos.

Límite de detección.

Es la menor concentración de un analito que se puede distinguir de una muestra en blanco con una confianza razonable. El límite de detección, expresado como una concentración, se obtiene de la medida más pequeña que puede detectarse con una certeza razonable con un procedimiento analítico.

El límite de cuantificación es la concentración por encima de la cual, pueden obtenerse resultados numéricos cuantitativos con un grado de confianza especificado.

La medida y el ruido.

Toda medida lleva asociada una componente de ruido. Según su origen, puede ser: a) ruido interno, no evitable porque se debe a fenómenos físicos fundamentales, pero sí reducible, o b) interferencias, que se pueden evitar porque tienen origen externo al instrumento.

El ruido es una variable aleatoria, de modo que la incertidumbre puede ser reducida adaptando las condiciones del instrumento de medida a cada caso concreto, o adaptando la frecuencia de muestreo según las características del ruido.

Errores determinados o sistemáticos.

Tienen causas concretas y valores definidos, los cuales en principio pueden ser calculados y tenidos en cuenta; los errores determinados se producen siempre en un sentido y son sesgados, de modo que se deben generalmente a algún defecto del instrumento, de su calibración o a algún vicio del observador.

Tipos de errores determinados.

Las limitaciones en la precisión y la exactitud se pueden asociar a tres factores generales:

- **Errores instrumentales**, que todos los instrumentos de medida presentan.
- **Errores del método**, debido al comportamiento físico o químico no ideal de los reactivos de un análisis, a posibles interferencias o a falta de especificidad.
- **Errores personales**, en el caso de medidas que requieren de un juicio personal, como los errores de paralaje debidos a un defecto en la observación.

Detección y eliminación de errores determinados.

Los errores instrumentales se detectan y corrigen normalmente mediante la calibración; la respuesta de los instrumentos sufrirá variaciones con el tiempo debido a su uso, por lo que es imprescindible la calibración periódica de los instrumentos. Los errores personales pueden ser minimizados trabajando con el máximo cuidado y autodisciplina, verificando sistemáticamente las cifras de las lecturas y de los cálculos. Los errores determinados debidos al método son los más difíciles de detectar, y para ello se utilizan distintas técnicas:

- **Análisis de muestras patrón**, llamados de control, que requieren de una preparación cuidadosa, sobre muestras de composición conocida y lo más parecida posible al material objeto de análisis. Desgraciadamente no siempre es posible disponer de esta clase de muestras patrón para todos los parámetros y analitos a ensayar, para lo que se dispone de materiales de referencia.
- **Análisis independiente**, realizando un análisis paralelo de la muestra con un método conocido y de fiabilidad garantizada, comprobando si las varianzas de ambos métodos son comparables.
- **Determinaciones en blanco**, en las que las condiciones de ensayo son idénticas y se realizan análisis en los que todas las etapas se ejecutan en ausencia de la muestra, de modo que el resultado obtenido se utiliza para obtener correcciones que se aplican después a las medidas efectuadas sobre la muestra a ensayar. El análisis de estos blancos permite detectar interferencias procedentes de los reactivos y de los recipientes utilizados.
- **Variación del tamaño de la muestra**, aprovechando el hecho de que un error constante disminuye al aumentar la magnitud que se mide, permitiendo relacionar aumentos o disminuciones sistemáticas con el tamaño de la muestra. La magnitud del error de la media disminuye rápidamente al realizar mayor número de análisis de las muestras.

Errores aleatorios o indeterminados.

Son debidos a causas imprevistas e imposibles de controlar; producen desviaciones de los resultados, que no son constantes y fluctúan al azar alrededor de un valor medio. La probabilidad de que aparezca una cierta desviación es menor cuanto mayor sea su magnitud. Los errores indeterminados no se pueden identificar completamente porque están constituidos por la acumulación de múltiples incertidumbres individuales, pequeñas, independientes y no controladas, aunque sí se pueden estimar y reducir realizando varias medidas y promediando para obtener un valor final más fiable.

Distribución de datos en medidas repetidas.

La presencia de un error indeterminado se manifiesta por la fluctuación aleatoria de los resultados que se obtienen al repetir varias veces el análisis. Estas variaciones entre los resultados individuales se pueden explicar suponiendo que cualquier proceso de medida se ve afectado por numerosas y pequeñas incertidumbres debidas a variables experimentales incontroladas, donde el efecto acumulativo de tales incertidumbres es igualmente variable, aunque normalmente tienden a contrarrestarse unas con otras. Este efecto acumulado constituye el error indeterminado, que es el responsable de la dispersión de los resultados alrededor de la media.

Al no ser posible eliminar los errores indeterminados en las mediciones ni ignorar su existencia simplemente por su pequeña magnitud, se demuestra que al considerar todos los componentes se obtiene una curva continua con forma de campana, de distribución gaussiana, llamada curva normal de error. Dicha curva presenta una frecuencia máxima para la posibilidad del error indeterminado cero, junto con una simetría de la distribución alrededor de este máximo, lo que indica que los errores positivos y negativos se dan con igual frecuencia. Además, se observa una disminución exponencial de la frecuencia según aumenta la magnitud del error, por lo que los errores indeterminados pequeños se producen más a menudo que uno de gran magnitud. Una importante ventaja de la distribución gaussiana es que permite emplear técnicas estadísticas clásicas para estimar los efectos del error indeterminado en tales medidas.

Propagación del error indeterminado en los cálculos.

Cuando se realiza un cálculo a partir de dos o más datos, cada uno de los cuales lleva asociado un error indeterminado, la forma por la cual el resultado final adquiere la incertidumbre depende del tipo de relación aritmética que exista entre los términos que contienen los errores y la cantidad que se ha de calcular.

- Propagación del error en sumas y diferencias: la desviación estándar más probable para una suma o diferencia viene dada por la raíz cuadrada de la suma de las varianzas absolutas individuales.
- Propagación del error en productos y cocientes: para determinar la desviación estándar más probable de un producto o cociente es necesario evaluar la desviación estándar relativa del resultado, a partir de las correspondientes a las magnitudes implicadas en el cálculo.