

HN
**NORMA
VENEZOLANA**

COVENIN
2972-3:2000
(ISO 5725-3:1994)

**EXACTITUD (VERACIDAD
Y PRECISIÓN) DE MÉTODOS
Y RESULTADOS DE MEDICIÓN.
PARTE 3: MEDIDAS INTERMEDIAS
DE LA PRECISIÓN DE UN MÉTODO
DE MEDICIÓN ESTÁNDAR**



FONDONORMA

PRÓLOGO

La presente norma es una adopción de la Norma ISO 5725-3:1994, fue considerada de acuerdo a las directrices del Comité Técnico de Normalización **42 Técnicas Estadísticas**, y aprobada por **FONDONORMA** en la reunión del Consejo Superior N° 2000-07 de fecha **26/07/2000**.

En la adopción de esta norma participaron las siguientes entidades: Cervecería Polar; PDVSA-INTEVEP; USB-CESMA.

NORMA VENEZOLANA
EXACTITUD (VERACIDAD Y PRECISIÓN) DE
MÉTODOS Y RESULTADOS DE MEDICIÓN.
PARTE 3: MEDIDAS INTERMEDIAS DE LA
PRECISIÓN DE UN MÉTODO DE MEDICIÓN
ESTÁNDAR

COVENIN
2972-3:2000
(ISO 5725-3:1994)

CONTENIDO

0	INTRODUCCIÓN	2
1	OBJETO	4
2	REFERENCIAS NORMATIVAS	4
3	DEFINICIONES	5
4	REQUISITOS GENERALES	5
5	FACTORES IMPORTANTES	5
6	MODELO ESTADÍSTICO	6
7	SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES DE MEDICIÓN	8
8	ESTUDIO INTRALABORATORIO Y ANÁLISIS DE MEDIDAS DE PRECISIÓN INTERMEDIA	9
8.1	MÉTODO SENCILLO	9
8.2	UN MÉTODO ALTERNATIVO	9
8.3	EFFECTO DE LAS CONDICIONES DE MEDICIÓN SOBRE EL RESULTADO FINAL	10
9	ESTUDIO INTERLABORATORIO Y ANÁLISIS DE MEDIDAS INTERMEDIAS DE LA PRECISIÓN	10
9.1	SUPOSICIONES BÁSICAS	10
9.2	MÉTODO SENCILLO	11
9.3	EXPERIMENTOS ANIDADOS	11
9.4	EXPERIMENTO TOTALMENTE ANIDADADO	11
9.5	EXPERIMENTO IRREGULARMENTE ANIDADADO	12
9.6	UBICACIÓN DE LOS FACTORES EN UN DISEÑO EXPERIMENTAL ANIDADADO	13
9.7	COMPARACIÓN DEL DISEÑO ANIDADADO CON EL PROCEDIMIENTO PRESENTADO EN LA NORMA COVENIN 2972-2	13
9.8	COMPARACIÓN ENTRE DISEÑOS EXPERIMENTALES TOTALMENTE ANIDADADO E IRREGULARMENTE ANIDADADO	13
ANEXOS		
A	SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS UTILIZADOS EN LA NORMA COVENIN 2972	14
B	ANÁLISIS DE VARIANZA EN EXPERIMENTOS TOTALMENTE ANIDADADOS	17
B.1	Experimento totalmente anidado, de tres factores	17
C	ANÁLISIS DE VARIANZA EN EXPERIMENTOS IRREGULARMENTE ANIDADADOS	21
C.1	Experimento irregularmente anidado de tres factores	21
C.2	Experimento irregularmente anidado de cuatro factores	22
C.3	Experimento irregularmente anidado de cinco factores	23
C.4	Experimento irregularmente anidado de seis factores	24
D	EJEMPLOS DE ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE EXPERIMENTOS DE PRECISIÓN INTERMEDIA	26
D.1	Ejemplo 1 – Obtención de la desviación estándar de precisión intermedia, por (tiempo + operador) diferente, SI(TO), dentro de un laboratorio específico para un nivel particular del ensayo.	26
D.2	Ejemplo 2 – Obtención de la desviación típica de precisión intermedia, por tiempos diferentes, en un experimento interlaboratorios	28
E	BIBLIOGRAFÍA	34

**NORMA VENEZOLANA
EXACTITUD (VERACIDAD Y PRECISIÓN) DE
MÉTODOS Y RESULTADOS DE MEDICIÓN.
PARTE 3: MEDIDAS INTERMEDIAS DE LA
PRECISIÓN DE UN MÉTODO DE MEDICIÓN
ESTÁNDAR**

**COVENIN
2972-3:2000
(ISO 5725-3:1994)**

0 INTRODUCCIÓN

0.1 La Norma Venezolana COVENIN 2972 utiliza dos términos "veracidad" y "precisión" para describir la exactitud de un método de medición. La "veracidad" se refiere al grado de concordancia existente entre la media aritmética de un gran número de resultados y el valor verdadero o aceptado como referencia. La "precisión" se refiere al grado de concordancia existente entre los resultados obtenidos.

0.2 En la Norma COVENIN 2972-1 se dan consideraciones de carácter general acerca de estos términos; por ello, no se repiten en esta parte de la norma. La Norma COVENIN 2972-1 debería leerse conjuntamente con las otras partes de la Norma COVENIN 2972, incluyendo la presente, ya que en ella se incluyen definiciones y principios generales que es necesario considerar.

0.3 Existen diferentes factores (aparte de las variaciones existentes entre muestras supuestamente idénticas) que pueden contribuir a la variabilidad de los resultados de un método de medición, entre ellos puede incluirse:

- a) el operador;
- b) los equipos de medición utilizados;
- c) la calibración de los equipos de medición;
- d) el ambiente (temperatura, humedad, contaminación del aire, etc.);
- e) el lote de reactivo;
- f) el tiempo transcurrido entre mediciones.

La variabilidad existente entre mediciones realizadas por diferentes operadores o con diferentes equipos será, habitualmente, mayor que la variabilidad observada entre mediciones realizadas en un corto intervalo de tiempo por un único operador, utilizando el mismo equipo de medición.

0.4 Dos condiciones de precisión, denominadas repetibilidad y reproducibilidad, son necesarias y útiles para describir la variabilidad de un método de medición. Bajo condiciones de repetibilidad, los factores a) a f) de la lista anterior se mantienen constantes y no contribuyen a la variabilidad, mientras que bajo condiciones de reproducibilidad varían y contribuyen a la variabilidad de los resultados. De esta forma, repetibilidad y reproducibilidad son los dos extremos de la precisión; la primera caracterizando la menor variación y la segunda la máxima variación de los resultados. Son concebibles también otras condiciones intermedias entre estas dos condiciones extremas, siempre que uno o más de los factores de a) a f) varíen, utilizándose en circunstancias específicas. La precisión se expresa, normalmente, en términos de desviaciones estándar.

0.5 Esta parte de la Norma COVENIN 2972 enfoca las medidas intermedias de la precisión de un método de medición. Tales medidas se denominan intermedias, puesto que su magnitud está comprendida entre las dos medidas extremas de la precisión de un método de medición: las desviaciones estándar de repetibilidad y reproducibilidad.

Para ilustrar la necesidad de tales medidas intermedias de la precisión, considere el funcionamiento actual de un laboratorio asociado a una fábrica que trabaja a tres turnos diarios, donde las mediciones se realizan por diferentes operadores en equipos distintos. Operadores y equipos son algunos de los factores que contribuyen a la variabilidad de los resultados. Estos factores deben ser considerados cuando se evalúa la precisión de un método de medición.

0.6 Las medidas intermedias de la precisión, definidas en esta parte de la Norma COVENIN 2972, son útiles ante todo cuando su estimación es parte de un procedimiento para desarrollar, normalizar, o controlar un método de medición dentro de un laboratorio. Estas medidas también pueden estimarse mediante un

estudio interlaboratorios especialmente diseñado, pero entonces su interpretación y aplicación requiere prudencia por las razones explicadas en 1.3 y 9.1.

0.7 Los cuatro factores con más probabilidad de influir en la precisión de un método de medición, son los siguientes:

- a) **Tiempo:** si el intervalo entre mediciones consecutivas es corto o largo.
- b) **Calibración:** si el mismo equipo es o no recalibrado entre series sucesivas de mediciones.
- c) **Operador:** si el mismo o distintos operadores llevan a cabo las sucesivas mediciones.
- d) **Equipo:** si se usa el mismo o diferente equipo (o el mismo o diferentes lotes de reactivos) en las mediciones.

0.8 Es por consiguiente ventajoso introducir el factor M , indicativo de las diferentes condiciones intermedias de precisión ($M = 1, 2, 3$, ó 4), para tener en cuenta los cambios en las condiciones de medición (tiempo, calibración, operador y equipo) dentro de un laboratorio.

- a) $M = 1$: sólo uno de los cuatro factores es diferente.
- b) $M = 2$: dos de los cuatro factores son diferentes.
- c) $M = 3$: tres de los cuatro factores son diferentes.
- d) $M = 4$: los cuatro factores son diferentes.

Diferentes condiciones intermedias de precisión conducen a diferentes desviaciones estándar de precisión intermedia, representadas por $s_{()}$, donde las condiciones específicas se indican dentro del paréntesis. Por ejemplo, $s_{(TO)}$ es la desviación estándar de precisión intermedia para diferentes tiempos (T) y operadores (O).

0.9 Para mediciones bajo condiciones intermedias de precisión, uno ó más de los factores listados en 0.7 son diferentes. Bajo condiciones de repetibilidad, se asume que esos factores son constantes.

La desviación estándar de los resultados obtenidos bajo condiciones de repetibilidad es menor, por lo común, que la obtenida bajo condiciones intermedias de precisión. Generalmente, en análisis químicos, la desviación estándar bajo condiciones intermedias de precisión puede ser dos o tres veces mayor que la obtenida en condiciones de repetibilidad. No debería exceder, desde luego, la desviación estándar de reproducibilidad.

Como ejemplo, en la determinación de cobre en mineral de cobre, un experimento realizado entre 35 laboratorios, reveló que la desviación estándar bajo condiciones intermedias de precisión con 1 factor diferente (mismo operador y equipo, pero diferente tiempo) fue 1,5 veces mayor que bajo condiciones de repetibilidad, tanto para el método de gravimetría electrolítica como para el de titulación con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

EXACTITUD (VERACIDAD Y PRECISIÓN) DE MÉTODOS Y RESULTADOS DE MEDICIÓN. PARTE 3: MEDIDAS INTERMEDIAS DE LA PRECISIÓN DE UN MÉTODO DE MEDICIÓN ESTÁNDAR

1 OBJETO

1.1 Esta parte de la Norma COVENIN 2972 especifica cuatro medidas intermedias de la precisión, debidas a cambios en las condiciones de observación (tiempo, calibración, operador y equipo) dentro de un laboratorio. Estas medidas intermedias pueden ser establecidas por un experimento dentro de un laboratorio específico, o en un experimento interlaboratorios.

Además, esta parte de la Norma COVENIN 2972.

- a) analiza las consecuencias de las definiciones de las medidas intermedias de la precisión;
- b) ofrece consejos para la interpretación y aplicación de los valores estimados de las medidas intermedias de la precisión en situaciones prácticas;
- c) no proporciona ninguna medida de los errores en la estimación de las medidas intermedias de la precisión;
- d) no se ocupa de la determinación de la veracidad del método de medición, pero trata de las relaciones entre veracidad y condiciones de medición.

1.2 Esta parte de la Norma COVENIN 2972 atañe, exclusivamente, a métodos de medición cuyas mediciones están dentro de una escala continua y con un solo valor como resultado del ensayo, aunque este valor único sea el resultado de un cálculo a partir de un conjunto de observaciones.

1.3 La importancia de la determinación de estas medidas intermedias de la precisión, es que puedan medir la capacidad del método de medición para repetir resultados bajo las condiciones definidas.

1.4 Los métodos estadísticos desarrollados en esta parte de la Norma COVENIN 2972 están basados en la premisa de que se puede combinar la información tomada bajo condiciones de mediciones "similares", para obtener información más exacta sobre las medidas intermedias de la precisión. Esta premisa es potente con tal que se lo presente como "similar", pues, en efecto es "similar". Pero es muy difícil mantener esta premisa cuando las medidas de precisión intermedia son estimadas a partir de un estudio interlaboratorios. Por ejemplo, es muy difícil controlar el efecto del "tiempo" o del "operador" a través de los laboratorios de tal forma que sean "similares", para que la información recogida entre los diferentes laboratorios tenga sentido. Así, usar resultados de estudios interlaboratorios en medidas intermedias de la precisión requiere precaución. Los estudios dentro de un laboratorio también están basados en esta premisa, pero en tales estudios es más probable que sea auténtica, porque el control y conocimiento del efecto verdadero de un factor está más al alcance del analista.

1.5 Existen otras técnicas, además de las descritas en esta parte de la COVENIN 2972, para estimar y verificar medidas intermedias de la precisión dentro de un laboratorio, como, por ejemplo, gráficos de control (véase la Norma COVENIN 2972-6). Esta parte de la Norma COVENIN 2972 no pretende describir la única aproximación a la estimación de medidas intermedias de la precisión dentro de un laboratorio específico.

NOTA 1: Esta parte de la Norma COVENIN 2972 se refiere a diseños de experimentos del tipo anidado. En los anexos B y C se recoge alguna información básica. En el anexo E se dan otras referencias.

2 REFERENCIAS NORMATIVAS

Las siguientes normas contienen disposiciones que al ser citadas en este texto, constituyen requisitos de esta Norma Venezolana. Las ediciones indicadas estaban en vigencia en el momento de esta publicación. Como toda norma está sujeta a revisión se recomienda, a aquellos que realicen acuerdos en base a ellas, que analicen la conveniencia de usar las ediciones más recientes de las normas citadas seguidamente.

COVENIN-ISO 3534-1:1995. Estadística. Vocabulario y símbolos. Parte 1: Términos relativos a probabilidades y estadística.

COVENIN 2972-1:1996, *Exactitud (veracidad y precisión) de métodos de medición y resultados. Parte 1. Principios y definiciones.*

COVENIN 2972-2:1997, *Exactitud (veracidad y precisión) de métodos de medición y resultados. Parte 2. Método básico para la determinación de repetibilidad y reproducibilidad de un método estándar de medición.*

2.1 Otras Normas

ISO Guide 33:1989, *Uses of certified reference materials.*

ISO Guide 35:1989, *Certification of reference material - General and statistical principles.*

3 DEFINICIONES

A los efectos de esta parte de la Norma COVENIN 2972, se aplican las definiciones dadas en las Normas COVENIN-ISO 3534-1 y COVENIN 2972-1.

Los símbolos utilizados en la Norma COVENIN 2972 son dados en el anexo A.

4 REQUISITOS GENERALES

Para que las mediciones se realicen de la misma forma, el método de medición debe estar estandarizado. Todas las mediciones que formen parte de un experimento, dentro de un laboratorio específico o de un experimento interlaboratorios, deben ser realizadas de acuerdo con dicho método estandarizado.

5 FACTORES IMPORTANTES

5.1 Se considera que dentro de las condiciones de medición de un laboratorio, cuatro factores son los que más contribuyen a la variabilidad de las mediciones: tiempo, calibración, operador y equipo. (véase tabla 1).

Tabla 1 - Cuatro factores importantes y sus estados

Factor	Condiciones de medición dentro de un laboratorio	
	Estado 1 (iguales)	Estado 2 (diferentes)
Tiempo	Mediciones hechas en el mismo tiempo	Mediciones hechas en diferentes tiempos
Calibración	No se calibra entre mediciones	Se calibra entre mediciones
Operador	Mismo operador	Diferentes operadores
Equipo	Mismo equipo sin recalibración	Diferentes equipos

5.2 Por "mediciones hechas en el mismo tiempo" se entiende aquellas realizadas en un intervalo de tiempo tan corto como sea posible para minimizar los cambios en las condiciones, tales como las condiciones ambientales, las cuales no siempre puede garantizarse que sean constantes. "Mediciones hechas en diferentes tiempos" son aquellas realizadas en largos intervalos de tiempo, y pueden incluir efectos debidos a cambios en las condiciones ambientales.

5.3 "Calibración" no se refiere aquí a cualquier calibración requerida como parte esencial para obtener un resultado a través del método de medición. Se refiere al proceso de calibración que tiene lugar a intervalos regulares, entre grupos de mediciones dentro de un laboratorio.

5.4 En algunas operaciones, el "operador" puede ser, de hecho, un grupo de operadores, cada uno de los cuales realiza una parte específica del procedimiento. En tal caso, el grupo debería considerarse como el operador, y cualquier cambio en sus miembros, o en la asignación de funciones dentro del grupo, debería considerarse como un operador diferente.

5.5 Por "equipo" se entiende a menudo, un conjunto de equipos, y cualquier cambio en cualquier componente significativo, debería considerarse como un equipo diferente. En cuanto a qué es un componente significativo, debe imponerse el sentido común. Un cambio de termómetro será considerado como un cambio de un componente significativo, pero utilizar un recipiente ligeramente diferente para servir de baño de agua, será considerado como algo trivial. Un cambio de un lote o de un reactivo debería considerarse como cambio

de un componente significativo, pudiendo conducir a un "equipo" diferente o a una recalibración, si tal cambio va seguido de una calibración.

5.6 En condiciones de repetibilidad, los cuatro factores se encuentran en el estado 1 de la tabla 1. Para condiciones intermedias de precisión, uno o más factores están en el estado 2 de la tabla 1, especificándose como "condiciones de precisión con M factor(es) diferente(s)", donde M es el número de factores en el estado 2. En condiciones de reproducibilidad, los resultados son obtenidos por diferentes laboratorios, de manera que no sólo están en los cuatro factores en el estado 2, sino que hay efectos adicionales debido a las diferencias entre laboratorios, en cuanto a gestión y mantenimiento, nivel general de adiestramiento de los operadores, estabilidad y control de los resultados de ensayo, etc.

5.7 En condiciones intermedias de precisión con M factor(es) diferente(s), es necesario especificar cuáles de los factores están en el estado 2 de la tabla 1, por medio de sufijos, como por ejemplo:

- desviación estándar de precisión intermedia por diferentes tiempos, $S_{I(T)}$;
- desviación estándar de precisión intermedia por diferente calibración, $S_{I(C)}$;
- desviación estándar de precisión intermedia por diferente operador, $S_{I(O)}$;
- desviación estándar de precisión intermedia por diferente [tiempo + operador], $S_{I(TO)}$;
- desviación estándar de precisión intermedia por diferente [tiempo + operador + equipo], $S_{I(TOE)}$;
- y muchas otras en forma similar.

6 MODELO ESTADÍSTICO

6.1 Modelo básico

Para estimar la exactitud (veracidad y precisión) de un método de medición, es útil suponer que cada resultado del ensayo, y , es la suma de tres componentes:

$$y = m + B + e \quad \dots (1)$$

donde, para el material particular ensayado,

- m es la media general (esperanza matemática);
- B es la componente del sesgo debida al laboratorio, bajo condiciones de repetibilidad;
- e es el error aleatorio que tiene lugar en cada medición bajo condiciones de repetibilidad;

A continuación se incluye un análisis de estas componentes y de extensiones del modelo básico.

6.2 Media general, m

6.2.1 La media general, m , es el valor medio global de los resultados del ensayo. El valor de m , obtenido en un experimento interlaboratorios (véase la Norma COVENIN 2972-2) depende solamente del "valor verdadero" y del método de medición y no depende del laboratorio, equipo, operador o tiempo en el cual el resultado del ensayo se haya obtenido. La media general del material particular medido se llama "nivel del ensayo". Por ejemplo, las purezas de diferentes productos químicos o materiales (por ejemplo, diferentes tipos de aceros) corresponderán a diferentes niveles.

En muchas situaciones, el concepto de valor verdadero μ es válido como en la verdadera concentración de una disolución que está siendo titulada. Sin embargo, el nivel m no es igual al valor verdadero μ , y la diferencia ($m - \mu$) se denomina "sesgo del método de medición".

En algunos casos, el nivel del ensayo está definido exclusivamente por el método de medición y el concepto de valor verdadero independiente no es aplicable. Por ejemplo, la dureza Vickers del acero y el índice Micum de coque, pertenecen a esta categoría. Sin embargo, en general, el sesgo se representa por δ ($\delta = 0$ donde no existe valor verdadero), y entonces la media general m es:

$$m = \mu + \delta \quad \dots (2)$$

NOTA 2: En la Norma ISO 5725-4 puede encontrarse un análisis del término de sesgo δ y una descripción de experimentos de veracidad.

6.2.2 Cuando se examina la diferencia entre resultados de ensayo obtenidos con el mismo método de medición, el sesgo del método de medición puede no tener influencia y puede ignorarse, a menos que sea función del nivel del ensayo. El sesgo del método debe ser tenido en cuenta cuando se comparan resultados de un ensayo con un valor especificado en un contrato, o con un valor normalizado, estando el contrato o la especificación referidos al verdadero valor μ y no al nivel del ensayo m , o cuando se comparan resultados de ensayo obtenidos utilizando diferentes métodos de medición.

6.3 Término B

6.3.1 B es un término que representa la desviación respecto a m de un laboratorio, por una o más razones, al margen del error aleatorio e que exista en los resultados de ensayo. Bajo condiciones de repetibilidad en un laboratorio, B se considera constante y se denomina "componente del sesgo debido al laboratorio".

6.3.2 Sin embargo, cuando habitualmente se utiliza un método de medición establecido, es claro que incluidos dentro del valor global de B , hay un gran número de efectos, debidos por ejemplo, a cambios en el operador, el equipo utilizado, la calibración del equipo y el entorno ambiental (temperatura, humedad, contaminación del aire, etc.). El modelo estadístico [ecuación (1)] puede re-escribirse en la forma:

$$y = m + B_0 + B_{(1)} + B_{(2)} + \dots + e \quad \dots (3)$$

o

$$y = \mu + \delta + B_0 + B_{(1)} + B_{(2)} + \dots + e \quad \dots (4)$$

donde B está compuesto por las contribuciones de los factores $B_0, B_{(1)}, B_{(2)}, \dots$, y puede tomar en cuenta un número determinado de factores de precisión intermedia.

En la práctica, los objetivos del estudio así como consideraciones sobre la sensibilidad del método determinarán el alcance de aplicación de este modelo. En muchos casos, bastará con variantes simplificadas del mismo.

6.4 Términos $B_0, B_{(1)}, B_{(2)}, \dots$

6.4.1 Bajo condiciones de repetibilidad, estos términos permanecen constantes, sumándose al sesgo de los resultados de ensayo. Bajo condiciones intermedias de precisión, B_0 es el efecto fijo de los factores que no varían (estado 1 de la tabla 1), mientras que $B_{(1)}, B_{(2)}, \dots$, son los efectos aleatorios de los factores que varían (estado 2 de la tabla 1). Estos no contribuyen al sesgo, pero incrementan la desviación estándar de la precisión intermedia haciéndola más grande que la desviación estándar de repetibilidad.

6.4.2 Los efectos debidos a las diferencias entre operadores incluyen hábitos del personal en la aplicación del método (por ejemplo, lectura de escalas graduadas, etc.). Algunas de estas diferencias se podrían evitar mediante la normalización de los métodos de medición, particularmente si se incluye una descripción clara y precisa de las técnicas utilizadas. Incluso, si hay un sesgo en los resultados de los ensayos obtenidos por un operador individual, este sesgo no siempre es constante (por ejemplo, la magnitud del sesgo variará de acuerdo con las condiciones físicas y/o mentales del operador ese día) y el sesgo no puede ser corregido o calibrado exactamente. La magnitud de tal sesgo se debería reducir mejorando la formación del personal y utilizando un manual de operación claro. Bajo tales circunstancias, el efecto del cambio del operador puede considerarse como de naturaleza aleatoria.

6.4.3 Los efectos debidos a diferencias entre equipos incluyen aquellos debidos a diferentes lugares de instalación, particularmente en cuanto a fluctuaciones del indicador, etc. Algunos de los efectos debido a diferencias entre equipos pueden corregirse mediante calibración. Diferencias debidas a causas sistemáticas entre equipos deben corregirse asimismo mediante calibración, y tal procedimiento debe incluirse en el método normalizado. Por ejemplo, un cambio del lote de un reactivo podría tratarse de este modo. Para ello se precisa un valor aceptado como referencia, por lo que deben consultarse las Guías ISO 33 e ISO 35. El efecto remanente, debido a equipos que se calibraron utilizando un material de referencia, es considerado como un efecto aleatorio.

6.4.4 Los efectos debido al tiempo pueden ser causados por diferencias ambientales, tales como cambios en la temperatura o en la humedad de la sala, etc. Para minimizar estos efectos debería tratarse de normalizar las condiciones ambientales.

6.4.5 El efecto debido a la destreza o fatiga de un operador puede considerarse como interacción entre operador y tiempo. El desempeño de un conjunto de equipos puede variar desde el inicio hasta el final de la labor; esto es un ejemplo de interacción entre equipo y tiempo. Cuando el número de operadores es pequeño, y el número de conjuntos de equipos aún menor, los efectos causados por estos factores pueden considerarse como fijos (no aleatorios).

6.4.6 Los procedimientos dados en la Norma COVENIN 2972-2, se han desarrollado asumiendo que la distribución de componentes del sesgo debidas al laboratorio es aproximadamente normal, pero en la práctica se pueden aplicar a la mayoría de las distribuciones, siempre que sean unimodales. La varianza de B se denomina "varianza interlaboratorios", y es expresada como:

$$\text{Var}(B) = \sigma_L^2 \quad \dots (5)$$

Este incluye los efectos de cambios de operador, equipo, tiempo y ambiente, etc. Se pueden calcular las varianzas de precisión intermedia a partir de un experimento de precisión, utilizando diferentes operadores, tiempos de medición, ambientes, etc., en un diseño anidado. $\text{Var}(B)$ se considera compuesta por las contribuciones independientes del laboratorio, el operador, el día del experimento, el ambiente, etc.

$$\text{Var}(B) = \text{Var}(B_0) + \text{Var}(B_{(1)}) + \text{Var}(B_{(2)}) + \dots \quad \dots (6)$$

Las varianzas se representan por:

$$\begin{aligned} \text{Var}(B_0) &= \sigma_{(0)}^2 \\ \text{Var}(B_{(1)}) &= \sigma_{(1)}^2 \\ \text{Var}(B_{(2)}) &= \sigma_{(2)}^2, \text{etc.} \end{aligned} \quad \dots (7)$$

$\text{Var}(B)$ se estima en términos prácticos como s_L^2 y estimaciones similares de precisión intermedia pueden obtenerse a partir de experimentos diseñados adecuadamente.

6.5 Término de error, e

6.5.1 Este término representa el error aleatorio asociado a cada resultado del ensayo y los procedimientos dados a lo largo de esta parte de la Norma COVENIN 2972 fueron desarrollados asumiendo que la distribución de este error variable es aproximadamente normal, aunque en la práctica se aplican a la mayoría de las distribuciones, siempre que éstas sean unimodales.

6.5.2 Dentro de un único laboratorio, su varianza se denomina intra-laboratorio y se expresa como:

$$\text{Var}(e) = \sigma_w^2 \quad \dots (8)$$

6.5.3 Es de esperar que σ_w^2 tome diferentes valores en diferentes laboratorios, debido a diferencias tales como la habilidad de los operadores, pero en esta parte de la Norma COVENIN 2972 se asume que, para un método normalizado de medición, tales diferencias entre laboratorios deberían ser pequeñas y es justificable establecer un valor común de varianza intra-laboratorio para todos los laboratorios que utilizan el método de mediciones. Este valor común, estimado por la media de las varianzas intra-laboratorios, se denomina "varianza de repetibilidad" y se designa por:

$$\sigma_r^2 = \overline{\text{Var}(e)} \quad \dots (9)$$

Este valor medio se toma considerando todos los laboratorios participantes en el experimento de exactitud que quedan después de haber eliminado todos los atípicos.

7 SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES DE MEDICIÓN

7.1 Al aplicar un método de medición, pueden darse distintas condiciones de medición dentro de un laboratorio, tales como:

- a) condiciones de repetibilidad (los cuatro factores constantes);
- b) varias condiciones intermedias de precisión con un factor diferente;

- c) varias condiciones intermedias de precisión con dos factores diferentes;
- d) varias condiciones intermedias de precisión con tres factores diferentes;
- e) condiciones intermedias de precisión con cuatro factores diferentes.

En la normalización de un método de medición no es necesario (o incluso factible) establecer todas las posibles medidas de precisión; sin embargo, la desviación estándar de repetibilidad debería especificarse siempre. En lo que se refiere a medidas intermedias de la precisión, la práctica comercial común debería indicar las condiciones normalmente halladas y debería ser suficiente especificar únicamente la medida apropiada de la precisión intermedia, junto con la estipulación detallada de las condiciones de medición específicas asociadas a dicha medición. Los factores de las condiciones de medición a ser cambiadas deberían ser definidas cuidadosamente; la precisión intermedia con tiempos diferentes debería especificarse en un intervalo de tiempo práctico entre mediciones sucesivas.

7.2 Se asume que un método estándar de medición estará sesgado lo menos posible ya que el sesgo inherente al propio método debería haber sido minimizado por medios técnicos. Esta parte de la Norma COVENIN 2972, se ocupa únicamente del sesgo proveniente de las condiciones de medición.

7.3 Un cambio en los factores de las condiciones de medición (tiempo, calibración, operador y equipo) respecto de las condiciones de repetibilidad (por ejemplo del estado 1 al 2 de la tabla 1), incrementará la variabilidad de los resultados de ensayo. Sin embargo, la esperanza de la media de un número de resultados de ensayo será menos sesgada que en condiciones de repetibilidad. El incremento de la desviación estándar en las condiciones intermedias de precisión puede evitarse tomando como resultado final la media de varios resultados de ensayo.

7.4 En muchos laboratorios, consideraciones prácticas tales como la precisión deseada (desviación estándar) del resultado final y el costo de ejecución de las mediciones, determinarán el número de factores y la selección de aquellos cuyos cambios pueden ser estudiados en la estandarización del método de medición.

8 ESTUDIO INTRALABORATORIO Y ANÁLISIS DE MEDIDAS DE PRECISIÓN INTERMEDIA

8.1 Método Sencillo

Un método sencillo de estimación de una desviación estándar de precisión intermedia dentro de un laboratorio, consiste en tomar una muestra (o, para ensayos destructivos, un conjunto de muestras presumiblemente idénticas) y realizar una serie de n mediciones, con cambio de factor(es) entre cada medición. Se recomienda que n sea al menos 15. Esto puede no ser satisfactorio para el laboratorio, por lo que este método de estimación de la precisión intermedia dentro de un laboratorio, no puede calificarse como eficiente respecto a otros procedimientos. El análisis, sin embargo, es sencillo y puede ser útil para el estudio de la precisión intermedia para tiempos diferentes, realizando mediciones sucesivas sobre la misma muestra en días sucesivos, o para estudiar el efecto de la calibración entre mediciones.

Para identificar potenciales valores atípicos, se recomienda realizar un gráfico de $(y_k - \bar{y})$ contra el número de medidas k , donde y_k es el k -ésimo resultado de ensayo de las n réplicas de éste, e $\bar{y}$ es la media de las n réplicas de los resultados de los ensayos. Un ensayo más formal de detección de valores atípicos, consiste en la aplicación de la prueba de Grubbs, tal como se explica en 7.3.4 de la Norma COVENIN 2972-2:1997.

La estimación de la desviación estándar de precisión intermedia con M factor(es) diferente(s) viene dada por:

$$s_{I() } = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (y_k - \bar{y})^2} \quad \dots(10)$$

donde los símbolos que representan las condiciones intermedias de precisión aparecen dentro del paréntesis

8.2 Un método alternativo

8.2.1 Un método alternativo considera t grupos de mediciones, cada uno con n resultados de ensayos replicados. Por ejemplo, dentro de un laboratorio, podría medirse cada elemento de un conjunto de t materiales; luego, el factor o factores de precisión intermedia podrían ser variados, medirse de nuevo, repitiéndose el proceso hasta que hubiera n resultados de ensayo para cada uno de los t materiales. Cada grupo de n resultados de ensayo se debe obtener sobre una muestra idéntica (o conjunto de muestras

presumiblemente idénticas, en el caso de ensayos destructivos) pero no es esencial que los t materiales sean idénticos. Únicamente se requiere que los t materiales estén comprendidos en el valor de niveles de ensayo con un valor de desviación estándar de precisión intermedia con M factor(es) diferente(s) que puede(n) considerarse aplicable(s). Se recomienda que el valor de $t(n-1)$ sea al menos 15.

EJEMPLO

Un operador realiza una única medición sobre cada uno de los t materiales, repitiéndose el proceso por un segundo operador y posiblemente por un tercer operador, y así sucesivamente, permitiendo así calcular una estimación de $s_{I(0)}$.

8.2.1.1 Para identificar potenciales valores atípicos se recomienda realizar un gráfico de $(y_{jk} - \bar{y}_j)$ contra el número del material j , donde y_{jk} es el k -ésimo resultado de ensayo sobre el material j -ésimo, e $\bar{y}_j$ es el promedio de los n resultados obtenidos sobre el j -ésimo material. Un ensayo más formal de detección de valores atípicos consiste en la aplicación del ensayo de Grubbs, tal como se explica en el apartado 7.3.4 de la Norma COVENIN 2972-2:1997 aplicado a cada grupo separadamente, o para los tn resultados combinados.

La estimación de la desviación estándar de precisión intermedia con M factor(es) diferente(s), $s_{I(0)}$, viene dada por:

$$s_{I(0)} = \sqrt{\frac{1}{t(n-1)} \sum_{j=1}^t \sum_{k=1}^n (y_{jk} - \bar{y}_j)^2} \quad \dots(11)$$

Para $n = 2$ (es decir, dos resultados de ensayo sobre cada material) la fórmula se simplifica a:

$$s_{I(0)} = \sqrt{\frac{1}{2t} \sum_{j=1}^t (y_{j1} - y_{j2})^2} \quad \dots(12)$$

8.3 Efecto de las condiciones de medición sobre el resultado final

8.3.1 El valor esperado de $\bar{y}$ es diferente para distintas combinaciones de tiempo, calibración, operador y equipo, incluso cuando sólo varíe uno de los cuatro factores. Esta es una limitación de la utilidad de los valores medios. En análisis químicos o en ensayos físicos, $\bar{y}$ se da como resultado final. En el comercio de materias primas este resultado final se usa frecuentemente para evaluar su calidad y afecta considerablemente al precio del producto.

EJEMPLO

En el comercio internacional del carbón, el tamaño de la remesa puede superar, a menudo, las 70 000 t, y el contenido en cenizas se determina sobre una muestra de solo 1 g. En un contrato que estipule que cada 1 % de diferencia en contenido de cenizas equivaldrá a 1,5 \$USA por tonelada de carbón, un error de 1 mg en la pesada de cenizas con una balanza analítica, corresponderá a un 0,1 % en contenido de cenizas; o sea, a 0,15 \$USA por tonelada, lo que para tales tamaños de envío supondrá una diferencia de 10 500 \$USA ($0,1 \times 1,5 \times 70\,000$).

8.3.2 Por consiguiente, el resultado final de análisis químicos o ensayos físicos debe ser suficientemente preciso, veraz y, especialmente, universal y reproducible. Un resultado final que únicamente se garantice bajo condiciones específicas de operador, equipo o tiempo, no es lo suficientemente bueno para consideraciones comerciales.

9 ESTUDIO INTERLABORATORIO Y ANÁLISIS DE MEDIDAS INTERMEDIAS DE LA PRECISIÓN

9.1 Suposiciones Básicas

La estimación de medidas intermedias de precisión a partir de estudios interlaboratorios asume que el efecto de un factor particular es el mismo en todos los laboratorios; así, por ejemplo, el cambio de operadores en un laboratorio, tiene el mismo efecto que el cambio de operadores en cualquier otro laboratorio, o que la variación debida al tiempo es la misma en todos los laboratorios. Si esta suposición no es válida, el concepto de medidas intermedias de precisión no tiene sentido, ni tampoco las técnicas propuestas en las secciones que siguen para estimar estas medidas intermedias de precisión. Debe prestarse especial atención a los

valores atípicos (no necesariamente eliminándolos), ya que esto ayudará a detectar la desviación de la suposición necesaria para poder combinar la información de todos los laboratorios. Una técnica poderosa para detectar potenciales valores atípicos, consiste en representar gráficamente los datos en función de los niveles de los distintos factores o de los distintos laboratorios participantes en el estudio.

9.2 Método Sencillo

Si un material de q niveles se envía a p laboratorios, los cuales realizan mediciones en cada uno de los q niveles con un cambio de factores de precisión intermedia entre cada una de las n mediciones, entonces el análisis se lleva a cabo por el mismo método de cálculo explicado en la Norma COVENIN 2972, excepto que se estima una desviación estándar de precisión intermedia en lugar de la desviación estándar de repetibilidad.

9.3 Experimentos anidados

Otra forma de estimación de medidas intermedias de la precisión es realizar experimentos más sofisticados. Estos pueden ser experimentos totalmente anidados o irregularmente anidados (para las definiciones de estos términos, véase la Norma COVENIN-ISO 3534-3). La ventaja del empleo de un diseño experimental anidado es que es posible estimar no solamente las desviaciones estándar de repetibilidad y de reproducibilidad, sino también una o más desviaciones estándar de precisión intermedia en un solo experimento interlaboratorios. Existe sin embargo, ciertos aspectos a considerar, tal como se explica en 9.8.

9.4 Experimento totalmente anidado

Se muestra en la figura 1 un esquema de un experimento totalmente anidado para un nivel particular del ensayo.

Mediante un experimento totalmente anidado de tres factores en varios laboratorios, puede obtenerse una medida intermedia de la precisión al mismo tiempo que las desviaciones estándar de repetibilidad y de reproducibilidad; es decir, pueden estimarse $\sigma_{(0)}$, $\sigma_{(1)}$ y σ_r . Del mismo modo, un experimento totalmente anidado de cuatro factores puede ser usado para obtener dos medidas intermedias de la precisión, es decir, pueden estimarse $\sigma_{(0)}$, $\sigma_{(1)}$, $\sigma_{(2)}$ y σ_r .

Los subíndices i , j y k que identifican los datos y de la figura 1a) para el experimento de diseño totalmente anidado de tres factores, representan, por ejemplo, un laboratorio, un día del experimento y una réplica en condiciones de repetibilidad, respectivamente.

Los subíndices i , j , k , y , l que identifican los datos y de la figura 1b) para el diseño totalmente anidado de cuatro factores representan, por ejemplo, un laboratorio, un día del experimento, un operador y una réplica en condiciones de repetibilidad, respectivamente.

El análisis de los resultados de un experimento totalmente anidado de n factores se realiza mediante la técnica estadística "análisis de varianza" ANOVA, de modo separado para cada nivel del ensayo, descrito en detalle en el anexo B.

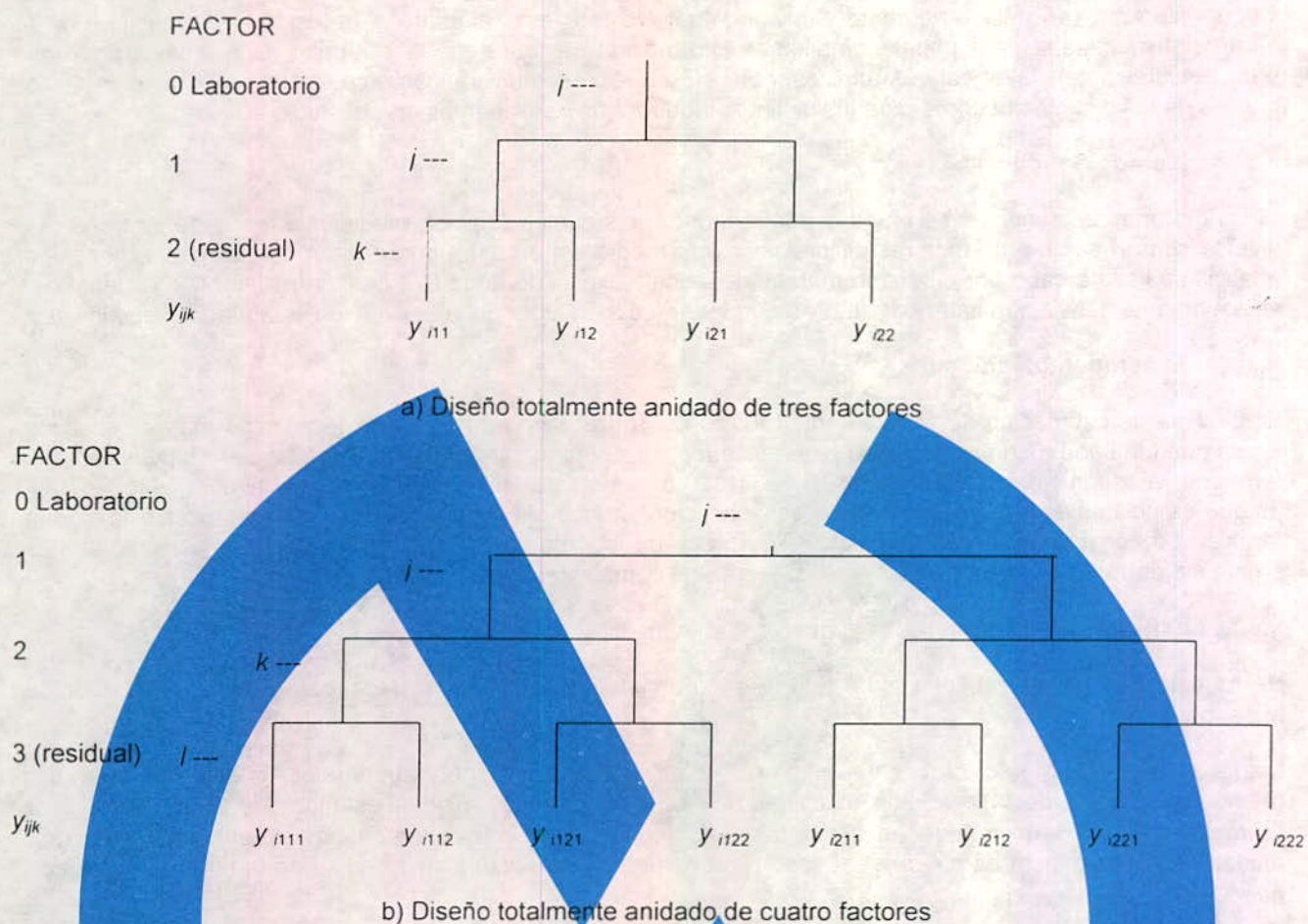


Fig. 1. Esquemas de experimentos totalmente anidado de tres y cuatro factores

9.5 Experimento irregularmente anidado

En la figura 2 se muestra un esquema de un experimento irregularmente anidado para un nivel particular del ensayo.

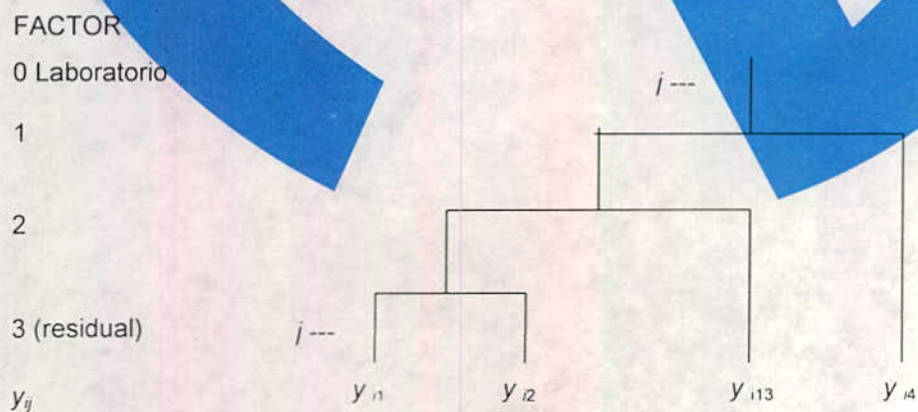


Fig. 2. Esquema de un experimento irregularmente anidado de cuatro factores

Un experimento irregularmente anidado de tres factores requiere que cada uno de los i laboratorios obtenga tres resultados de ensayo. Los resultados de ensayo y_{i1} e y_{i2} deben obtenerse en condiciones de repetibilidad, e y_{i3} en condiciones intermedias de precisión, con M factor(es) diferente(s) ($M = 1, 2$ ó 3), por ejemplo, en condiciones intermedias de precisión por diferentes tiempos (obteniéndose y_{i3} en un día distinto al que se obtuvieron y_{i1} e y_{i2}).

En un diseño irregularmente anidado de cuatro factores, y_{i4} debe obtenerse en condiciones intermedias de precisión, con un factor adicional diferente, por ejemplo, bajo condiciones intermedias de precisión con [operador + tiempo] como factor diferente se varía el día y el operador.

También el análisis de los resultados de un experimento irregularmente anidado de n factores se realiza mediante la técnica estadística "análisis de varianza" ANOVA, de modo separado para cada nivel del ensayo, descrito en detalle en el anexo C.

9.6 Ubicación de los Factores en un Diseño Experimental Anidado

La ubicación de los factores en un diseño experimental anidado se realiza de forma que los factores más afectados por efectos sistemáticos se deberían situar en los niveles más altos (0, 1, ...) y los más afectados por efectos aleatorios, deberían estar en los niveles más bajos, considerándose al factor situado más abajo como una variación residual. Por ejemplo, en un diseño de cuatro factores como el ilustrado en las figuras 1b) y 2, el factor 0 puede ser el laboratorio, el factor 1 el operador, el factor 2 el día en que se realizan las mediciones y el factor 3 las réplicas. Esto puede no ser importante en el caso de un experimento totalmente anidado, debido a su simetría.

9.7 Comparación del Diseño Anidado con el Procedimiento Presentado en la Norma COVENIN 2972-2

El procedimiento presentado en la Norma COVENIN 2972-2 es, de hecho, un diseño experimental totalmente anidado de dos factores y dos desviaciones estándar, la de repetibilidad y la de reproducibilidad, esto es debido a que el análisis se lleva a cabo separadamente para cada nivel del ensayo (material). El factor 0 es el laboratorio y el factor 1 es la réplica. Si este diseño se incrementara en un factor, con dos operadores en cada laboratorio, cada uno de ellos obteniendo dos resultados de ensayo, en condiciones de repetibilidad, además de las desviaciones estándar de repetibilidad y de reproducibilidad, se podría determinar la desviación estándar de precisión intermedia por diferentes operadores.

Si cada laboratorio empleara únicamente un operador, pero repitiera el experimento otro día distinto, se podría obtener la desviación estándar de precisión intermedia por tiempo diferente por medio de este experimento totalmente anidado de tres factores. La adición de un factor más al experimento: es decir, cada laboratorio con dos operadores, cada uno de ellos llevando a cabo dos mediciones y repitiendo la totalidad del experimento al día siguiente, podría permitir determinar las desviaciones estándar de repetibilidad, reproducibilidad y las intermedias por diferentes operadores, diferentes tiempos y diferentes [tiempo + operador].

9.8 Comparación entre diseños experimentales totalmente anidado e irregularmente anidado

Un experimento totalmente anidado de n factores, requiere 2^{n-1} resultados de ensayo para cada laboratorio, lo cual puede ser un requisito excesivo para los laboratorios. Este es el principal argumento a favor del diseño de experimentos irregularmente anidado, ya que este diseño requiere menores resultados de ensayo para obtener el mismo número de desviaciones estándar, aunque el análisis es ligeramente más complejo y la incertidumbre de los valores estimados de las desviaciones estándar es mayor, debido al menor número de resultados de ensayo.

ANEXO A
(Normativo)

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS UTILIZADOS EN LA NORMA COVENIN 2972

a	Intercepto en la relación $s = a + bm$
A	Factor usado para calcular la incertidumbre de un estimado
b	Pendiente en la relación $s = a + bm$
B	Componente de un resultado de ensayo que representa la desviación de un laboratorio del promedio general (componente del sesgo del laboratorio)
B_0	Componente de B que representa todos los factores que no cambian en condiciones de precisión intermedia
$B_{(1)}, B_{(2)}, \text{etc.},$	Componentes de B que representan factores que varían en condiciones de precisión intermedia
c	Intercepto en la relación $\lg s = c + s \lg m$
C, C', C''	Estadísticos de prueba
$C_{\text{crit}}, C'_{\text{crit}}, C''_{\text{crit}}$	Valores críticos para las pruebas estadísticas
DC_p	Diferencia crítica para la probabilidad P
RC_p	Rango crítico para la probabilidad P
d	Pendiente en la relación $\lg s = c + d \lg m$
e	Componente en el resultado de un ensayo que representa el error aleatorio que ocurre en cada resultado del ensayo
f	Factor crítico del rango
$F_p(v_1, v_2)$	p -cuantil de la distribución F con v_1 y v_2 grados de libertad
G	Estadístico de la prueba de Grubbs
h	Estadístico de la prueba de Mandel para la consistencia entre laboratorios
k	Estadístico de la prueba de Mandel para la consistencia intralaboratorio
LCL	Límite de control inferior (límite de acción o límite de advertencia)
m	Media general de la propiedad del ensayo; nivel
M	Número de factores considerados en condiciones de precisión intermedia
N	Número de iteraciones
n	Número de resultados de ensayo obtenidos en un laboratorio a un nivel (es decir, por celda)
p	Número de laboratorios participantes en un experimento interlaboratorio
P	Probabilidad
q	Número de niveles de la propiedad característica ensayadas en el ensayo en un experimento de interlaboratorios
r	Límite de repetibilidad
R	Límite de reproducibilidad

MR	Material de referencia
s	Estimado de desviación estándar
$\hat{s}$	Desviación estándar pronosticada
T	Total o suma de alguna de expresión
t	Número de objeto o grupo del ensayo
LCS	Límite de control superior (límite de acción o límite de advertencia)
W	Factor de ponderación usado en el cálculo de una regresión ponderada
w	Rango de un conjunto de resultados del ensayo
x	Datos usados para la prueba de Grubbs
y	Resultado del ensayo
$\bar{y}$	Media aritmética de los resultados del ensayo
$\bar{\bar{y}}$	Gran media de los resultados del ensayo
α	Nivel de significación
β	Probabilidad de cometer error tipo II
γ	Cociente de la desviación estándar de reproducibilidad a la desviación estándar de repetibilidad
Δ	Sesgo del laboratorio
$\hat{\Delta}$	Estimado de Δ
δ	Sesgo del método de medición
$\hat{\delta}$	Estimado de δ
λ	Diferencia detectable entre los sesgos de dos laboratorios o los sesgos de dos métodos de medición
μ	Valor verdadero o valor de referencia aceptado de la propiedad de una ensayo
ν	Número de los grados de libertad
ρ	Cociente detectable entre las desviaciones estándar de repetibilidad del método B y el método A
σ	Valor verdadero de la desviación estándar
τ	Componente en el resultado de un ensayo que representa la variación debida al tiempo desde la última calibración.
ϕ	Cociente detectable entre las raíces cuadradas de las medias cuadradas entre laboratorios del método B y el método A
$\chi_p^2(\nu)$	p-cuantil de la distribución χ^2 con ν grados de libertad

Símbolos usados

C	Diferente calibración
E	Diferente equipo
i	Identificador para un laboratorio particular
$l()$	Identificador para mediciones intermedias de precisión; en paréntesis, identificación del tipo de situación intermedia
j	Identificador para un nivel particular (COVENIN 2972-2). Identificación de un grupo de ensayos o para un factor (COVENIN 2972-3).
k	Identificador para el resultado particular de un ensayo en un laboratorio i en un nivel j
L	Interlaboratorio (entre laboratorio)
m	Identificador para el sesgo detectable
M	Muestra entre ensayos
O	Diferente operador
P	Probabilidad
r	Repetibilidad
R	Reproducibilidad
T	Diferente tiempo
W	Intralaboratorio (dentro de un laboratorio)
1,2,3...	Para resultados del ensayo, numeración en orden de obtención
(1), (2), (3)...	Para resultados del ensayo, numeración en el orden de incremento de la magnitud

ANEXO B (Normativa)

ANÁLISIS DE VARIANZA EN EXPERIMENTOS TOTALMENTE ANIDADOS

El análisis de varianza en este anexo debe realizarse separadamente para cada nivel de ensayo incluido en el experimento interlaboratorios. Para simplificar, no se ha añadido a los datos subíndice alguno que indique el nivel del ensayo. Se hace notar que en esta parte de la Norma COVENIN 2972 el subíndice j se utiliza para el factor 1 (el factor 0 es el laboratorio), mientras que en otras partes de la Norma COVENIN 2972 se utiliza para representar el nivel del ensayo.

Deben aplicarse los métodos descritos en el apartado 7.3 de la Norma COVENIN 2972-2:1997 para comprobar la consistencia de los datos y la existencia de valores atípicos. Con los diseños descritos en este anexo, el análisis exacto de los datos es muy complicado cuando falta alguno de los resultados de ensayo de un laboratorio. Si se concluye que algunos de los resultados de ensayo de un laboratorio son valores dudosos o atípicos y deberían ser excluidos del análisis, se recomienda que todos los datos del laboratorio en cuestión (al nivel afectado) sean excluidos del análisis.

B.1 Experimento totalmente anidado, de tres factores

Los datos obtenidos en el experimento se representan por y_{ijk} y los valores medios y rangos son los siguientes:

$$\bar{y}_{ij} = \frac{1}{2} (y_{ij1} + y_{ij2}) \qquad \bar{y}_i = \frac{1}{2} (\bar{y}_{i1} + \bar{y}_{i2}) \qquad \bar{y} = \frac{1}{p} \sum_i \bar{y}_i$$

$$w_{ij(1)} = y_{ij1} - \bar{y}_{ij} \qquad w_{i(2)} = \bar{y}_{i1} - \bar{y}_{i2}$$

donde p es el número de laboratorios que han participado en el experimento interlaboratorios.

La suma total de cuadrados, SST, puede subdividirse en

$$SST = \sum_i \sum_j \sum_k (y_{ijk} - \bar{y})^2 = SS0 + SS1 + SSe$$

donde:

$$SS0 = \sum_i \sum_j \sum_k (y_{ijk} - \bar{y})^2 = 4 \sum_i (\bar{y}_i - \bar{y})^2 = 4 \sum_i (\bar{y}_i)^2 - 4p(\bar{y})^2$$

$$SS1 = \sum_i \sum_j \sum_k (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 = 2 \sum_i (\bar{y}_{i1} - \bar{y}_{i2})^2 = \sum_i w_{i(2)}^2$$

$$SSe = \sum_i \sum_j \sum_k (y_{ijk} - \bar{y}_{ij})^2 = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j w_{ij(1)}^2$$

Como los grados de libertad para las sumas de cuadrados SS0, SS1 y SSe son $p-1$, p y $2p$, respectivamente, la tabla ANOVA se compone como la tabla B.1

Tabla B.1
Tabla ANOVA para un experimento totalmente anidado de tres factores

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadradas	Media cuadrada esperada
0	SS0	$p-1$	$MS0 = SS0/(p-1)$	$\sigma_r^2 + 2\sigma_{(1)}^2 + 4\sigma_{(0)}^2$
1	SS1	p	$MS1 = SS1/p$	$\sigma_r^2 + 2\sigma_{(1)}^2$
Residuo	SSe	$2p$	$MSe = SSe/(2p)$	σ_r^2
Total	SST	$4p-1$		

Las estimaciones insesgadas $s_{(0)}^2$, $s_{(1)}^2$ y s_r^2 de $\sigma_{(0)}^2$, $\sigma_{(1)}^2$ y σ_r^2 , respectivamente, pueden obtenerse a partir de las medias cuadradas MS0, MS1 y MSe, como:

$$s_{(0)}^2 = \frac{1}{4} (MS0 - MS1)$$

$$s_{(1)}^2 = \frac{1}{2} (MS1 - MSe)$$

$$s_{(r)}^2 = MSe$$

Las estimaciones de la varianza de repetibilidad, varianza intermedia de precisión para un factor diferente y varianza de reproducibilidad, son respectivamente las siguientes:

$$s_r^2$$

$$s_{I(1)}^2 = s_r^2 + s_{(1)}^2$$

$$s_R^2 = s_r^2 + s_{(1)}^2 + s_{(0)}^2$$

B.2 Experimento totalmente anidado de cuatro factores

Los datos obtenidos en el experimento se representan por y_{ijkl} , y los valores medios y rangos son:

$$y_{ijk} = \frac{1}{2} (y_{ijk1} + y_{ijk2})$$

$$w_{ijk(1)} = |y_{ijk1} - y_{ijk2}|$$

$$\bar{y}_{ij} = \frac{1}{2} (\bar{y}_{ij1} + \bar{y}_{ij2})$$

$$w_{ijk(2)} = |\bar{y}_{ij1} - \bar{y}_{ij2}|$$

$$\bar{y}_i = \frac{1}{2} (\bar{y}_{i1} + \bar{y}_{i2})$$

$$w_{ijk(3)} = |\bar{y}_{i1} - \bar{y}_{i2}|$$

$$\bar{y} = \frac{1}{p} \sum_i \bar{y}_i$$

donde p es el número de laboratorios que han participado en el experimento interlaboratorios.

La suma total de cuadrados, SST, puede subdividirse como sigue:

$$SST = \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l (y_{ijkl} - \bar{y})^2 = SS0 + SS1 + SS2 + SSe$$

donde:

$$SS0 = \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l (y_{ijl} - \bar{y}_{.j.})^2 = 8 \sum_i \left(\bar{y}_{i.} - \bar{y} \right)^2$$

$$SS1 = \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l (y_{ijk} - \bar{y}_{i.})^2 = 4 \sum_i \sum_j (y_{ij.} - \bar{y}_{i.})^2 = 2 \sum_i w_{i(3)}^2$$

$$SS2 = \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l (y_{ijk} - \bar{y}_{.j.})^2 = 2 \sum_i \sum_j \sum_k (y_{ijk} - \bar{y}_{.j.})^2 = \sum_i \sum_j w_{ij(2)}^2$$

$$SSe = \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l (y_{ijkl} - \bar{y}_{ijk})^2 = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \sum_k w_{ijk(1)}^2$$

Como los grados de libertad para las sumas de cuadrados SS0, SS1, SS2 y Se son $p-1$, p , $2p$ y $4p$, respectivamente, la tabla ANOVA se compone como la tabla 2.

Tabla B.2
Tabla ANOVA para un experimento totalmente anidado de cuatro factores

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadradas	Media cuadrada esperada
0	SS0	$p-1$	$MS0 = SS0/(p-1)$	$\sigma_r^2 + 2\sigma_{(2)}^2 + 4\sigma_{(1)}^2 + 8\sigma_{(0)}^2$
1	SS1	p	$MS1 = SS1/p$	$\sigma_r^2 + 2\sigma_{(2)}^2 + 4\sigma_{(1)}^2$
2	SS2	$2p$	$MS2 = SS2/(2p)$	$\sigma_r^2 + 2\sigma_{(2)}^2$
Residuo	SSe	$4p$	$MSe = Sse/(4p)$	σ_r^2
Total	SST	$8p-1$		

Las estimaciones insesgadas $s_{(0)}^2$, $s_{(1)}^2$, $s_{(2)}^2$ y s_r^2 de $\sigma_{(0)}^2$, $\sigma_{(2)}^2$ y σ_r^2 , respectivamente, pueden obtenerse a partir de las medias cuadradas MS0, MS1, MS2 y MSe, como:

$$s_{(0)}^2 = \frac{1}{8} (MS0 - MS1)$$

$$s_{(1)}^2 = \frac{1}{4} (MS2 - MS1)$$

$$s_{(2)}^2 = \frac{1}{2} (MS1 - MSe)$$

$$s_r^2 = MSe$$

Las estimaciones de la varianza de repetibilidad, varianza intermedia de precisión para un factor diferente, varianza intermedia de precisión para dos factores diferentes; y varianza de reproducibilidad, son respectivamente las siguientes:

$$s_r^2$$

$$s_{l(2)}^2 = s_r^2 + s_{(2)}^2$$

$$s_{l(2)}^2 = s_r^2 + s_{(2)}^2 + s_{(1)}^2$$

$$s_R^2 = s_r^2 + s_{(2)}^2 + s_{(1)}^2 + s_{(0)}^2$$



ANEXO C (Normativo)

ANÁLISIS DE VARIANZA EN EXPERIMENTOS IRREGULARMENTE ANIDADOS

El análisis de la varianza descrito en este anexo debe realizarse separadamente para cada nivel del ensayo incluido en el experimento interlaboratorios. Para simplificar, a los datos no se les ha añadido ningún subíndice indicativo del nivel del ensayo. Se hace notar que el subíndice j se utiliza en esta parte de la Norma para indicar las réplicas dentro del laboratorio, mientras que en otras partes de la Norma se utiliza para representar los niveles de ensayo.

Los métodos descritos en el apartado 7.3 de la Norma COVENIN 2972-2:1999 deberían aplicarse para verificar la consistencia de los datos y la existencia de valores atípicos. Con los diseños descritos en este anexo, el análisis exacto de los datos se vuelve muy complicado cuando falta alguno de los resultados de ensayo de un laboratorio. Si se concluye que algunos de los resultados de ensayo de un laboratorio son valores dudosos o atípicos, y deberían ser excluidos del análisis, se recomienda que todos los datos de ese laboratorio (al nivel afectado) sean excluidos del análisis.

C.1 Experimento irregularmente anidado de tres factores

Los datos obtenidos en el experimento dentro del laboratorio i se representan por y_{ij} ($i = 1, 2, 3$), y los valores medios rangos son los siguientes:

$$\bar{y}_{i(1)} = \frac{1}{2}(y_{i1} + y_{i2})$$

$$w_{i(1)} = y_{i1} - y_{i2}$$

$$\bar{y}_{i(2)} = \frac{1}{3}(y_{i1} + y_{i2} + y_{i3})$$

$$w_{i(2)} = \bar{y}_{i(1)} - y_{i3}$$

$$\bar{y} = \frac{1}{p} \sum_i y_{i(2)}$$

donde p es el número de laboratorios que han participado en el experimento interlaboratorios.

La suma total de cuadrados, SST, puede subdividirse como sigue:

$$SST = \sum_i \sum_j (y_{ij} - \bar{y})^2 = SS0 + SS1 + SS_e$$

donde:

$$SS0 = 3 \sum_i \left(\bar{y}_{i(2)} \right)^2 - 3p(\bar{y})^2$$

$$SS1 = \frac{2}{3} \sum_i w_{i(2)}^2$$

$$SS_e = \frac{1}{2} \sum_i w_{i(1)}^2$$

Como los grados de libertad para las sumas de cuadrados SS0, SS1 y SS_e son $p-1$, p y p , respectivamente, la tabla ANOVA se compone como se muestra en la Tabla C.1.

Tabla C.1

Tabla ANOVA para un experimento irregularmente anidado de tres factores

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrada	Media cuadrada esperada
0	SS0	$p-1$	$SS0/(p-1)$	$\sigma_r^2 + \frac{5}{3} \sigma_{(1)}^2 + 3\sigma_{(0)}^2$
1	SS1	p	$SS1/p$	$\sigma_r^2 + \frac{4}{3} \sigma_{(1)}^2$
Residuo	SSe	p	SSe/p	σ_r^2
Total	SST	$3p-1$		

Las estimaciones insesgadas $s_{(0)}^2$, $s_{(1)}^2$ y s_r^2 de $\sigma_{(0)}^2$, $\sigma_{(1)}^2$ y $\sigma_{(r)}^2$, respectivamente, pueden obtenerse a partir de las medias cuadráticas MS0, MS1 y MSe, en la forma:

$$s_{(0)}^2 = \frac{1}{3} MS0 - \frac{5}{12} MS1 + \frac{1}{12} MSe$$

$$s_{(1)}^2 = \frac{3}{4} MS1 - \frac{3}{4} MSe$$

$$s_r^2 = MSe$$

Las estimaciones de la varianza de repetibilidad, varianza intermedia de precisión para un factor diferente y varianza de reproducibilidad, son respectivamente las siguientes:

$$s_r^2$$

$$s_{l(1)}^2 = s_r^2 + s_{(1)}^2$$

$$s_R^2 = s_r^2 + s_{(1)}^2 + s_{(0)}^2$$

C.2 Experimento irregularmente anidado de cuatro factores

Los datos obtenidos en el experimento dentro del laboratorio i se representan por y_{ij} ($j = 1, 2, 3, 4$), y los valores medios y rangos son:

$$\bar{y}_{i(1)} = \frac{1}{2} (y_{i1} + y_{i2})$$

$$w_{i1} = y_{i1} - y_{i2}$$

$$\bar{y}_{i(2)} = \frac{1}{3} (y_{i1} + y_{i2} + y_{i3})$$

$$w_{i(2)} = y_{i(1)} - y_{i3}$$

$$\bar{y}_{i(3)} = \frac{1}{4} (y_{i1} + y_{i2} + y_{i3} + y_{i4})$$

$$w_{i(3)} = y_{i(2)} - y_{i4}$$

$$\bar{y} = \frac{1}{p} \sum_i \bar{y}_{i(3)}$$

donde p es el número de laboratorios que han tomado parte en el experimento interlaboratorios.

La tabla ANOVA se compone como se muestra en la Tabla C.2.

Tabla C.2
Tabla ANOVA para un experimento irregularmente anidado de cuatro factores

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrada	Media cuadrada esperada
0	$4 \sum_i \left(\bar{y}_{i(2)} \right)^2 - 4p \left(\bar{y} \right)^2$	$p-1$	$SS0/(p-1)$	$\sigma_r^2 + \frac{3}{2} \sigma_{(2)}^2 + \frac{5}{2} \sigma_{(1)}^2 + 4\sigma_{(0)}^2$
1	$\frac{3}{4} \sum_i w_{i(3)}^2$	p	$SS1/p$	$\sigma_r^2 + \frac{7}{6} \sigma_{(2)}^2 + \frac{3}{2} \sigma_{(1)}^2$
2	$\frac{2}{3} \sum_i w_{i(2)}^2$	p	$SS2/p$	$\sigma_r^2 + \frac{4}{3} \sigma_{(2)}^2$
Residuo	$\frac{1}{2} \sum_i w_{i(1)}^2$	p	SSe/p	σ_r^2
Total	$\sum_i \sum_j \left(y_{ij} - \bar{y} \right)^2$	$4p-1$		

C.3 Experimento irregularmente anidado de cinco factores

Los datos obtenidos en el experimento dentro del laboratorio i se representan por y_{ij} ($j = 1, 2, 3, 4, 5$), y los valores medios y rangos son:

$$\bar{y}_{i(1)} = \frac{1}{2} (y_{i1} + y_{i2})$$

$$w_{i(1)} = y_{i1} - y_{i2}$$

$$\bar{y}_{i(2)} = \frac{1}{3} (y_{i1} + y_{i2} + y_{i3})$$

$$w_{i(2)} = \bar{y}_{i(1)} - y_{i3}$$

$$\bar{y}_{i(3)} = \frac{1}{4} (y_{i1} + y_{i2} + y_{i3} + y_{i4})$$

$$w_{i(3)} = \bar{y}_{i(2)} - y_{i4}$$

$$\bar{y}_{i(4)} = \frac{1}{5} (y_{i1} + y_{i2} + y_{i3} + y_{i4} + y_{i5})$$

$$w_{i(4)} = \bar{y}_{i(3)} - y_{i5}$$

$$\bar{y} = \frac{1}{p} \sum_i \bar{y}_{i(4)}$$

donde p es el número de laboratorios que han tomado parte en el experimento interlaboratorios.

La tabla ANOVA se compone como se muestra en la tabla C.3.

Tabla C.3
Tabla ANOVA para un experimento irregularmente anidado de cinco factores

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrada	Media cuadrada esperada
0	$5 \sum_i \left(\bar{y}_{i(4)} \right)^2 - 5p \left(\bar{y} \right)^2$	$p-1$	$SS0/(p-1)$	$\sigma_r^2 + \frac{7}{5} \sigma_{(3)}^2 + \frac{11}{5} \sigma_{(2)}^2 + \frac{17}{5} \sigma_{(1)}^2 + 5 \sigma_{(0)}^2$
1	$\frac{4}{5} \sum_i w_{i(4)}^2$	p	$SS1/p$	$\sigma_r^2 + \frac{11}{10} \sigma_{(3)}^2 + \frac{13}{10} \sigma_{(2)}^2 + \frac{8}{5} \sigma_{(1)}^2$
2	$\frac{3}{4} \sum_i w_{i(3)}^2$	p	$SS2/p$	$\sigma_r^2 + \frac{7}{6} \sigma_{(3)}^2 + \frac{3}{2} \sigma_{(2)}^2$
3	$\frac{2}{3} \sum_i w_{i(2)}^2$	p	$SS3/p$	$\sigma_r^2 + \frac{4}{3} \sigma_{(3)}^2$
Residuo	$\frac{1}{2} \sum_i W_{i(1)}^2$	p	SSe/p	σ_r^2
Total	$\sum_i \sum_j \left(y_{ij} - \bar{y} \right)^2$	$5p-1$		

C.4 Experimento irregularmente anidado de seis factores

Los datos obtenidos en el experimento dentro del laboratorio i se representan por y_{ij} ($j = 1, 2, 3, 4, 5, 6$), y los valores medios y rangos son:

$$\bar{y}_{i(1)} = \frac{1}{2} (y_{i1} + y_{i2})$$

$$w_{i(1)} = \bar{y}_{i(1)} - y_{i2}$$

$$\bar{y}_{i(2)} = \frac{1}{3} (y_{i1} + y_{i2} + y_{i3})$$

$$w_{i(2)} = \bar{y}_{i(1)} - y_{i3}$$

$$\bar{y}_{i(3)} = \frac{1}{4} (y_{i1} + y_{i2} + y_{i3} + y_{i4})$$

$$w_{i(3)} = \bar{y}_{i(2)} - y_{i4}$$

$$\bar{y}_{i(4)} = \frac{1}{5} (y_{i1} + y_{i2} + y_{i3} + y_{i4} + y_{i5})$$

$$w_{i(4)} = \bar{y}_{i(3)} - y_{i5}$$

$$\bar{y}_{i(5)} = \frac{1}{6} (y_{i1} + y_{i2} + y_{i3} + y_{i4} + y_{i5} + y_{i6})$$

$$w_{i(5)} = \bar{y}_{i(4)} - y_{i6}$$

$$\bar{y} = \frac{1}{p} \sum_i \bar{y}_{i(5)}$$

La tabla ANOVA se compone como se muestra en la Tabla C.4.

Tabla C.4
Tabla ANOVA para un experimento irregularmente anidado de seis factores

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrada	Media cuadrada esperada
0	$6\sum_i \left(y_{i(5)} \right)^2 - 6p \left(\bar{y} \right)^2$	$p-1$	$SS0/(p-1)$	$\sigma_r^2 + \frac{4}{3} \sigma_{(4)}^2 + 2\sigma_{(3)}^2 + 3\sigma_{(2)}^2 + \frac{13}{3} \sigma_{(1)}^2 + 6\sigma_{(0)}^2$
1	$\frac{5}{6} \sum_i w_{i(5)}^2$	p	$SS1/p$	$\sigma_r^2 + \frac{16}{15} \sigma_{(4)}^2 + \frac{6}{5} \sigma_{(3)}^2 + \frac{7}{5} \sigma_{(2)}^2 + \frac{5}{3} \sigma_{(1)}^2$
2	$\frac{4}{5} \sum_i w_{i(4)}^2$	p	$SS2/p$	$\sigma_r^2 + \frac{11}{10} \sigma_{(4)}^2 + \frac{13}{10} \sigma_{(3)}^2 + \frac{8}{5} \sigma_{(2)}^2$
3	$\frac{3}{4} \sum_i w_{i(3)}^2$	p	$SS3/p$	$\sigma_r^2 + \frac{7}{6} \sigma_{(4)}^2 + \frac{3}{2} \sigma_{(3)}^2$
4	$\frac{2}{3} \sum_i w_{i(2)}^2$	p	$SS4/p$	$\sigma_r^2 + \frac{4}{3} \sigma_{(4)}^2$
Residuo	$\frac{1}{2} \sum_i w_{i(1)}^2$	p	SSe/p	σ_r^2
Total	$\sum_i \sum_j \left(y_{ij} - \bar{y} \right)^2$	$6p-1$		

ANEXO D
(Informativo)

EJEMPLOS DE ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE EXPERIMENTOS DE PRECISIÓN INTERMEDIA

D.1 Ejemplo 1 – Obtención de la desviación estándar de precisión intermedia, por (tiempo + operador) diferente, $S_{(TO)}$, dentro de un laboratorio específico para un nivel particular del ensayo.

D.1.1 Antecedentes

- a) **Método de medición:** Determinación del contenido de carbono en acero por espectrometría de emisión en vacío, expresando los resultados de ensayo como porcentaje en masa.
- b) **Fuente:** Informe de una fábrica de acero, en noviembre de 1984.
- c) **Diseño experimental:** En un laboratorio específico se analizó un determinado día una muestra de material, aleatoriamente seleccionada, analizándose de nuevo al día siguiente por un analista distinto. Durante un mes se obtuvieron 29 pares de datos (véase tabla D.1).

Tabla D.1
Datos originales – Contenido en carbono, % (m/m)

Muestra N° <i>j</i>	1 ^{er} día <i>y</i> _{1i}	2° día <i>y</i> _{2i}	Rango <i>w</i> _{<i>i</i>}	Muestra N° <i>j</i>	1 ^{er} día <i>y</i> _{1i}	2° día <i>y</i> _{2i}	Rango <i>w</i> _{<i>i</i>}
1	0,130	0,127	0,003	16	0,149	0,144	0,005
2	0,140	0,132	0,008	17	0,044	0,044	0,000
3	0,078	0,080	0,002	18	0,127	0,122	0,005
4	0,110	0,113	0,003	19	0,050	0,048	0,002
5	0,126	0,128	0,002	20	0,042	0,146	0,104
6	0,036	0,032	0,004	21	0,150	0,145	0,005
7	0,050	0,047	0,003	22	0,135	0,133	0,002
8	0,143	0,140	0,003	23	0,044	0,045	0,001
9	0,091	0,089	0,002	24	0,100	0,161	0,061
10	0,040	0,030	0,010	25	0,132	0,131	0,001
11	0,110	0,113	0,003	26	0,047	0,045	0,002
12	0,142	0,145	0,003	27	0,168	0,165	0,003
13	0,143	0,150	0,007	28	0,092	0,088	0,004
14	0,169	0,165	0,004	29	0,041	0,043	0,002
15	0,169	0,173	0,004				

D.1.2 Análisis

Los datos y_{j1} , y_{j2} y $w_j = |y_{j1} - y_{j2}|$ se muestran en la tabla D.1. El análisis sigue el procedimiento descrito en el apartado 8.2.

En la figura D.1 se presenta un gráfico de los datos (desviaciones respecto a la media de las mediciones en ambos días ($y_{jk} - \bar{y}$) frente al número de la muestra j). Este gráfico y la aplicación de la prueba de Cochran indican que los rangos de las muestras con los números 20 y 24 son atípicos. Hay una gran discrepancia entre las mediciones diarias de estas muestras, debido lo más probablemente a errores en la toma de los datos. Los valores para estas dos muestras fueron eliminados del cálculo de la desviación de la precisión intermedia para (tiempo + operador) diferentes $S_{(TO)}$, la cual se calcula según la ecuación (12);

$$S_{(TO)} = \frac{1}{2 \times 27} \sum_{j=1}^{27} w_j^2 \times 2,87 \times 10^{-3}$$

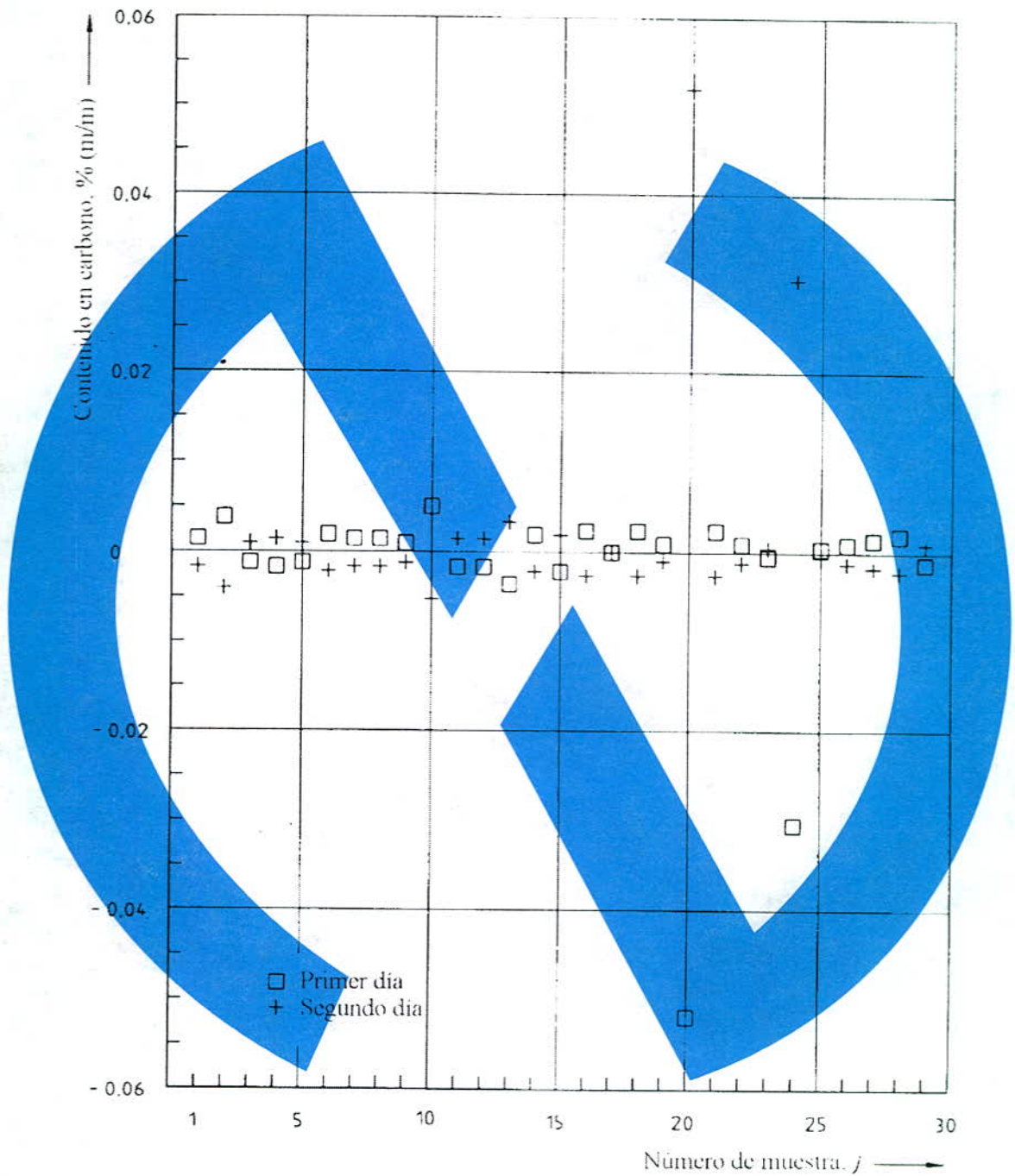


Figura D.1 – Contenido de carbono en acero – Desviaciones respecto a la media de las mediciones en ambos días, frente al número de la muestra

D.2 Ejemplo 2 – Obtención de la desviación típica de precisión intermedia, por tiempos diferentes, en un experimento interlaboratorios

D.2.1 Antecedentes

- a) **Método de medición:** Determinación del contenido de vanadio en acero por el método de espectrometría de absorción atómica descrito en las instrucciones del experimento. Los resultados del ensayo se expresan como porcentaje en masa.
- b) **Fuente:** ISO/TC 17, *Acero/SC1. Métodos de determinación de la composición química*. Experimento realizado en mayo de 1985.
- c) **Diseño experimental:** Experimento irregularmente anidado, de tres factores, con participación de 20 laboratorios, cada uno aportando dos resultados de ensayo obtenidos en condiciones de repetibilidad un día determinado, seguidos de otro resultado de ensayo obtenido al día siguiente, para cada uno de los 6 niveles incluidos en el experimento. Todas las mediciones en los distintos laboratorios fueron realizadas por un único operador, utilizando el mismo equipo de medición.

D.2.2 Análisis

Los datos para los seis niveles vienen reflejados en la tabla D.2.

El análisis de varianza se presenta para un solo nivel, por ejemplo, el nivel 1.

En la figura D.2 se muestra un gráfico de los datos (resultados de ensayo de los días 1 y 2, frente al n° i) del laboratorio. Este gráfico indica que el laboratorio n° 20 es un laboratorio que obtuvo valores atípicos. Hay una gran discrepancia entre el resultado de ensayo del 2º día y el valor medio del 1º día, el cual a su vez es muy alto comparado con los resultados de ensayo de los otros laboratorios. Este laboratorio fue eliminado de los cálculos de las medidas de precisión.

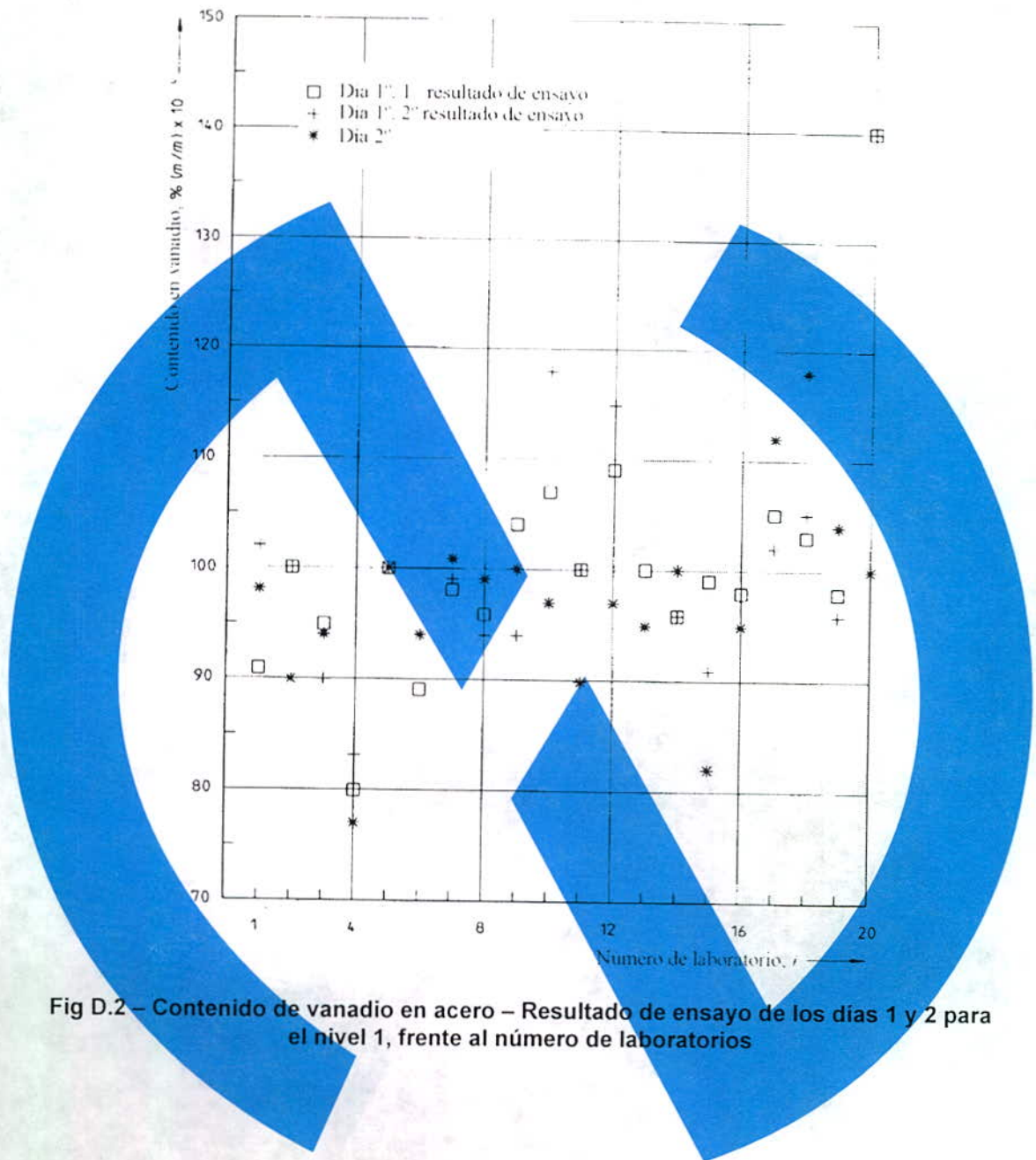


Fig D.2 – Contenido de vanadio en acero – Resultado de ensayo de los días 1 y 2 para el nivel 1, frente al número de laboratorios

Tabla D.2
Datos originales – Contenido de vanadio, % (m/m)

Lab. N° i	Nivel 1 (0,01 %)			Nivel 2 (0,04 %)			Nivel 3 (0,1 %)			Nivel 4 (0,2 %)			Nivel 5 (0,5 %)			Nivel 6 (0,75 %)		
	Día 1		Día 2	Día 1		Día 2	Día 1		Día 2	Día 1		Día 2	Día 1		Día 2	Día 1		Día 2
	Y ₁₁	Y ₁₂		Y ₁₁	Y ₁₂		Y ₁₁	Y ₁₂		Y ₁₁	Y ₁₂		Y ₁₁	Y ₁₂		Y ₁₁	Y ₁₂	
1	0,009 1	0,010 2	0,009 8	0,038 2	0,038 8	0,038 5	0,101	0,103	0,102	0,214	0,211	0,210	0,514	0,510	0,513	0,755	0,753	0,751
2	0,010 0	0,010 0	0,009 0	0,041 0	0,041 0	0,039 0	0,111	0,103	0,108	0,220	0,220	0,201	0,520	0,540	0,540	0,800	0,755	0,750
3	0,009 5	0,009 0	0,009 4	0,039 0	0,038 0	0,037 0	0,108	0,111	0,107	0,213	0,215	0,215	0,500	0,514	0,504	0,738	0,730	0,724
4	0,008 0	0,008 3	0,007 7	0,037 4	0,036 1	0,038 2	0,109	0,106	0,104	0,214	0,222	0,201	0,519	0,518	0,518	0,744	0,742	0,732
5	0,010 0	0,010 0	0,010 0	0,036 0	0,037 0	0,037 0	0,103	0,103	0,110	0,210	0,210	0,205	0,495	0,500	0,512	0,743	0,753	0,750
6	0,008 9	0,009 4	0,009 4	0,036 8	0,036 8	0,037 7	0,106	0,106	0,108	0,232	0,240	0,221	0,526	0,532	0,513	0,733	0,740	0,746
7	0,009 8	0,009 9	0,010 1	0,037 6	0,038 0	0,038 4	0,107	0,105	0,108	0,215	0,215	0,216	0,521	0,519	0,526	0,754	0,756	0,756
8	0,009 6	0,009 4	0,009 9	0,037 9	0,036 6	0,037 9	0,108	0,107	0,108	0,193	0,195	0,210	0,507	0,493	0,511	0,732	0,729	0,732
9	0,010 4	0,009 4	0,010 0	0,036 5	0,037 0	0,036 7	0,104	0,106	0,105	0,211	0,205	0,213	0,509	0,515	0,515	0,734	0,738	0,747
10	0,010 7	0,011 8	0,009 7	0,037 0	0,037 5	0,038 0	0,105	0,110	0,105	0,210	0,220	0,225	0,520	0,520	0,525	0,760	0,760	0,765
11	0,010 0	0,010 0	0,009 0	0,038 0	0,038 0	0,037 5	0,102	0,102	0,102	0,213	0,211	0,214	0,513	0,516	0,514	0,746	0,748	0,746
12	0,010 9	0,011 5	0,009 7	0,039 0	0,039 0	0,039 0	0,101	0,108	0,105	0,208	0,215	0,210	0,509	0,528	0,510	0,758	0,748	0,750
13	0,010 0	0,009 5	0,009 5	0,037 5	0,037 5	0,037 5	0,103	0,104	0,108	0,212	0,222	0,215	0,510	0,520	0,505	0,735	0,755	0,750
14	0,009 6	0,009 6	0,010 0	0,037 4	0,037 4	0,038 9	0,104	0,106	0,110	0,218	0,218	0,212	0,520	0,528	0,522	0,740	0,735	0,742
15	0,009 9	0,009 1	0,008 2	0,038 1	0,037 5	0,039 2	0,109	0,106	0,107	0,214	0,210	0,211	0,510	0,510	0,515	0,749	0,729	0,744
16	0,009 8	0,010 0	0,009 5	0,037 3	0,037 7	0,039 7	0,105	0,105	0,104	0,215	0,212	0,218	0,519	0,517	0,531	0,754	0,751	0,759
17	0,010 5	0,010 2	0,011 2	0,038 9	0,038 2	0,037 3	0,107	0,108	0,104	0,214	0,210	0,209	0,517	0,515	0,514	0,735	0,728	0,741
18	0,010 3	0,010 5	0,011 8	0,038 2	0,038 0	0,037 4	0,103	0,104	0,103	0,224	0,218	0,217	0,515	0,514	0,517	0,788	0,728	0,787
19	0,009 8	0,009 6	0,010 4	0,038 3	0,037 5	0,038 6	0,110	0,109	0,104	0,217	0,215	0,215	0,530	0,575	0,520	0,755	0,745	0,740
20	0,014 0	0,014 0	0,010 0	0,037 0	0,040 8	0,036 9	0,104	0,109	0,107	0,214	0,214	0,203	0,518	0,518	0,481	0,730	0,737	0,658

De acuerdo con C.1, del anexo C, se calcularon los valores de $w_{i(1)}$, $w_{i(2)}$, e $\bar{y}_{i(2)}$, mostrándose los resultados en la tabla D.3.

Tabla D.3
Valores de $w_{i(1)}$, $w_{i(2)}$

Laboratorio N°	$w_{k(1)}$	$w_{k(2)}$	$\bar{y}_{i(2)}$
1	0,001 1	0,000 15	0,009 700
2	0,000 0	0,001 00	0,009 667
3	0,000 5	0,000 15	0,009 300
4	0,000 3	0,000 45	0,008 000
5	0,000 0	0,000 00	0,010 000
6	0,000 5	0,000 25	0,009 233
7	0,000 1	0,000 25	0,009 933
8	0,000 2	0,000 40	0,009 633
9	0,001 0	0,000 10	0,009 933
10	0,001 1	0,001 55	0,010 733
11	0,000 0	0,001 00	0,009 667
12	0,000 6	0,001 50	0,010 700
13	0,000 5	0,000 25	0,009 667
14	0,000 0	0,000 40	0,009 733
15	0,000 8	0,001 30	0,009 067
16	0,000 2	0,000 40	0,009 767
17	0,000 3	0,000 85	0,010 633
18	0,000 2	0,001 40	0,010 867
19	0,000 2	0,000 70	0,009 933

La suma de los cuadrados de $w_{i(1)}$, $w_{i(2)}$, $\bar{y}_{i(2)}$ y del valor medio $\bar{y}$ dio los siguientes valores:

$$\sum_i w_{i(1)}^2 = 5,52 \times 10^{-6}$$

$$\sum_i w_{i(2)}^2 = 12,44 \times 10^{-6}$$

$$\sum_i (\bar{y}_{i(2)})^2 = 1832,16 \times 10^{-6}$$

$$\bar{y} = \frac{1}{19} \sum_i \bar{y}_{i(2)} = 0,009 798 25$$

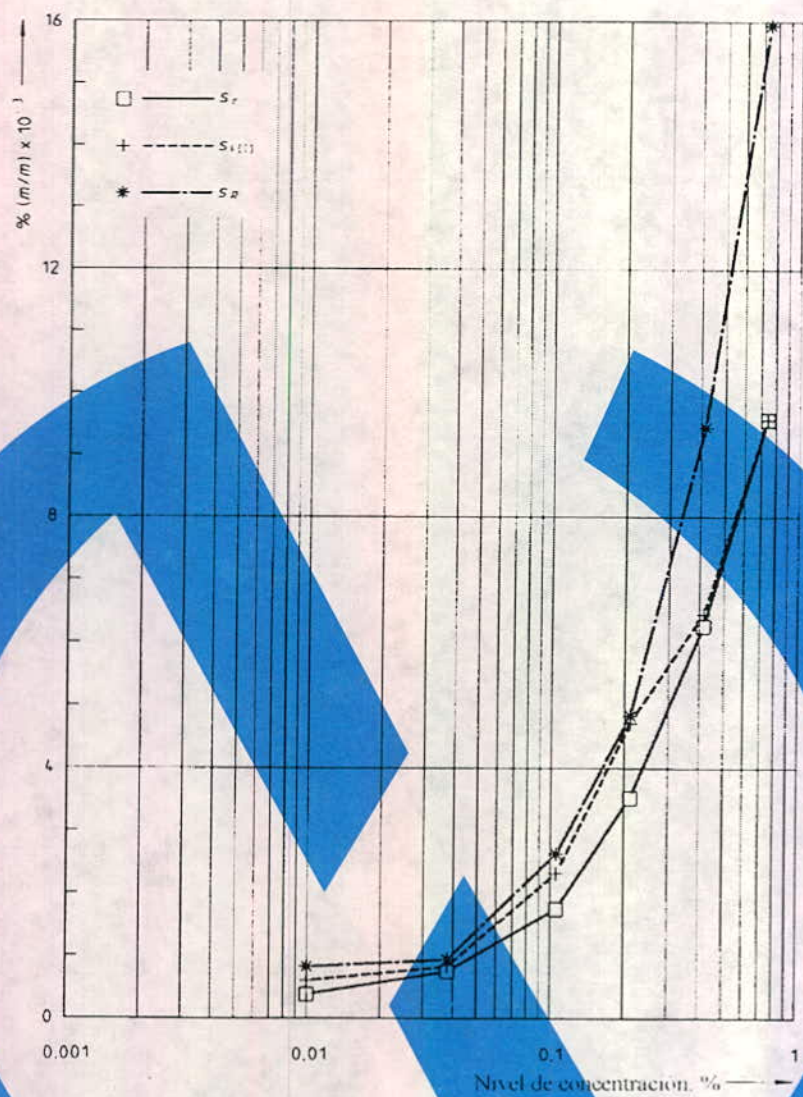
A partir de estos valores se obtienen las sumas de cuadrados SS_0 , SS_1 y SS_e , preparándose la tabla ANOVA que se muestra en la tabla D.4.

Las estimaciones insesgadas de las varianzas interlaboratorios $s_{(0)}^2$, interdías dentro de un laboratorio $s_{(1)}^2$ y la varianza estimada de repetibilidad $s_{(r)}^2$ obtenidas son:

$$s_{(0)}^2 = 0,278 \times 10^{-6}$$

$$s_{(1)}^2 = 0,218 \times 10^{-6}$$

$$s_{(r)}^2 = 0,145 \times 10^{-6}$$



D.3 - Contenido de vanadio en acero - Desviación estándar de repetibilidad S_r , desviación estándar de precisión intermedia para tiempos diferentes $S_{(T)}$ y desviación estándar de reproducibilidad S_R en función del nivel de concentración

La desviación de reproducibilidad s_R , desviación de precisión intermedia para tiempos diferentes $s_{I(T)}$, y la desviación de repetibilidad s_r obtenidas son:

$$s_R = s_r^2 + s_{(1)}^2 + s_{(0)}^2 = 0,801 \times 10^{-3}$$

$$s_{I(T)} = s_r^2 + s_{(1)}^2 = 0,603 \times 10^{-3}$$

$$s_r = s_r^2 = 0,381 \times 10^{-3}$$

Los valores de estas desviaciones para los seis niveles de contenido en vanadio están recogidas en la tabla D.5 y representados gráficamente en la figura D.3.

Tabla D.4
Tabla ANOVA – Contenido en vanadio

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrada	Media cuadrada esperada
0 (laboratorio)	$24,16 \times 10^{-6}$	18	$1,342 \times 10^{-6}$	$\sigma_r^2 + \frac{5}{3} \sigma_{(1)}^2 + 3\sigma_{(0)}^2$
1 (día)	$8,29 \times 10^{-6}$	19	$0,436 \times 10^{-6}$	$\sigma_r^2 + \frac{4}{3} \sigma_{(1)}^2$
Residuo	$2,76 \times 10^{-6}$	19	$0,145 \times 10^{-6}$	σ_r^2
Total	$35,21 \times 10^{-6}$	56		

Tabla D.5
Valores de s_r , $s_{I(T)}$ y s_R para seis niveles de contenido de vanadio en acero

Nivel	Laboratorio atípico N°	Promedio (%)	s_r (%)	$s_{I(T)}$ (%)	s_R (%)
1	20	0,009 8	$0,381 \times 10^{-3}$	$0,603 \times 10^{-3}$	$0,801 \times 10^{-3}$
2	2	0,037 8	$0,820 \times 10^{-3}$	$0,902 \times 10^{-3}$	$0,954 \times 10^{-3}$
3	-	0,105 9	$1,739 \times 10^{-3}$	$3,305 \times 10^{-3}$	$2,650 \times 10^{-3}$
4	6 y 8	0,213 8	$3,524 \times 10^{-3}$	$4,710 \times 10^{-3}$	$4,826 \times 10^{-3}$
5	20	0,516 4	$6,237 \times 10^{-3}$	$6,436 \times 10^{-3}$	$9,412 \times 10^{-3}$
6	20	0,748 4	$9,545 \times 10^{-3}$	$9,545 \times 10^{-3}$	$15,962 \times 10^{-3}$

Anexo E
(Informativo)

BIBLIOGRAFÍA

- [1] ISO 3534-2:1993 – *Estadística. Vocabulario y símbolos. Parte 2. Control de la calidad estadística.*
- [2] ISO 3534-3:1985 – *Estadística. Vocabulario y símbolos. Parte 3. Diseño de los experimentos.*
- [3] COVENIN 2972-4 – *Exactitud (veracidad y precisión) de resultados y métodos de medición. Parte 4. Métodos básicos para la determinación de la veracidad de un método de medición normalizado.*
- [4] COVENIN 2972-5 – *Exactitud (veracidad y precisión) de resultados y métodos de medición. Parte 5. Métodos alternativos para la determinación de la precisión de un método de medición normalizado.*
- [5] COVENIN 2972-6 – *Exactitud (veracidad y precisión) de resultados y métodos de medición. Parte 6. Utilización en la práctica de los valores de exactitud.*
- [6] WINER, B.J. - *Statistical principles in experimental design.* McGraw-Hill, 1962.
- [7] SNEDECOR, G.W. y COCHRAN, W.G. - *Statistical methods.* Iowa University Press, 1967.
- [8] ISO Guide 33:1989 – *Utilización de materiales de referencia certificados.*
- [9] ISO Guide 35:1989 – *Certificación de materiales de referencia. Principios generales y estadísticos.*
- [10] UNE 82009-3:1999 – *Exactitud (veracidad y precisión) de métodos y resultados de medición. Parte 3. Medidas intermedias de la precisión de un método de medición normalizado*

Participaron en la adopción de esta norma las siguientes personas: Ray Young, Leonardo Saab, Cristóbal Mendoza.

COVENIN
2972-3:2000

CATEGORÍA
E

FONDONORMA

Av. Andrés Bello Edif. Torre Fondo Común Pisos 11 y 12
Telf. 575.41.11 Fax: 574.13.12
CARACAS



publicación de: **FONDONORMA**

I.C.S: 03.120.30; 17.020

ISBN: 980-06-2543-3

RESERVADOS TODOS LOS DERECHOS
Prohibida la reproducción total o parcial, por cualquier medio.

Descriptores: Exactitud, medida, análisis estadístico, ensayo, reproducibilidad.