

CONSIDERACIONES ESTADISTICAS ACERCA DE LA CALIDAD DE LOS RESULTADOS ANALITICOS

Desde el momento en que se empieza una determinación analítica hasta que se llega a la etapa final son necesarias toda una serie de operaciones, estando afectada cada una de ellas de un cierto error. Esto hace que junto con el resultado numérico final del análisis sea necesario expresar también la precisión con que se han obtenido dichos resultados, para lo cual se necesita el tratamiento estadístico correspondiente.

El tratamiento estadístico de datos tiene como fin principal la mejora sustancial de la calidad de la información obtenida en el análisis y permite, en definitiva, saber su grado de exactitud y precisión y, por tanto, su "*fiabilidad*". De hecho, un análisis cuantitativo no puede considerarse finalizado hasta que los resultados obtenidos en el proceso de medida no hayan sido elaborados y expresados de forma que quien los necesite esté en condiciones de adquirir de forma inequívoca toda la información contenida en ellos y poder relacionarlos con la finalidad para la que fue realizado el análisis. Por todo ello, se tratará seguidamente el tema de los errores y se expondrán unas breves nociones de estadística útiles en análisis químico.

INCERTIDUMBRE Y CIFRAS SIGNIFICATIVAS

Cuando se mide una magnitud contando unidades independientes como puede ser, por ejemplo, el número de alumnos presentes en una clase, el resultado no está sujeto a error. Sin embargo, casi siempre que se mide una propiedad de la materia se hace por comparación y, en estos casos, todas las medidas llevan consigo alguna **incertidumbre**. El grado de incertidumbre depende del propio sistema del cual se mide alguna propiedad, del operador y, fundamentalmente, de la sensibilidad del instrumento empleado. Así, por ejemplo, si se mide la longitud de un objeto con una regla graduada en centímetros, la medida será incierta en 0.1 cm aproximadamente (Figura 13.1.a.), mientras que si se usa una regla graduada en milímetros puede llevarse a cabo una medida más exacta (Figura 13.1.b.).

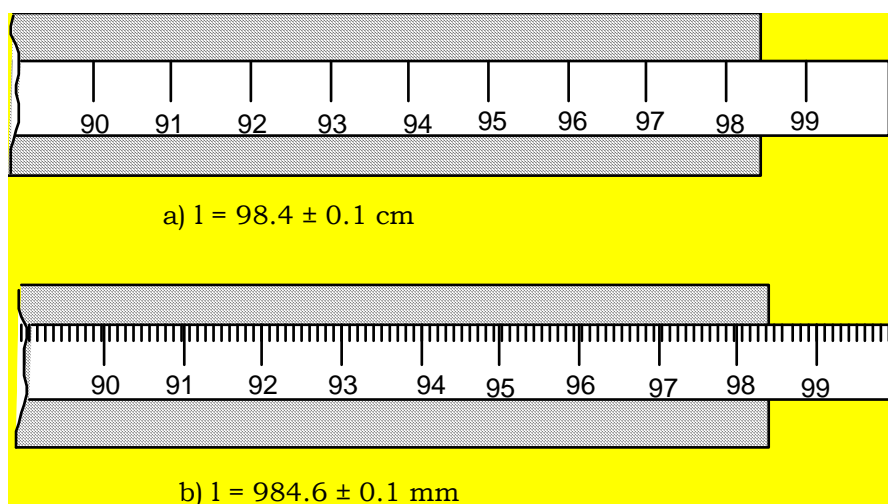


Figura 13.1. Medida de una distancia

En el primer caso (98.4 cm) la medida puede expresarse con tres **cifras significativas (número de dígitos ciertos más el primero incierto)*** y en el segundo (984.6 cm) con cuatro. La incertidumbre puede considerarse desde dos puntos de vista:

Incertidumbre absoluta: Es la que se expresa directamente en unidades de la medición. Así, un volumen de 40.8 ml indica una incertidumbre absoluta de una décima de mililitro, y un peso de 0.103 gramos, una incertidumbre absoluta de 1 miligramo.

Incertidumbre relativa: Es la que se expresa en términos de la magnitud de la cantidad que se mide, normalmente en porcentaje. El peso 0.103 g indica que permite apreciar 1 mg en 103 mg, lo que representa una incertidumbre relativa del 1 %. Análogamente, un volumen de 40.8 ml permite apreciar una décima de ml en 408 décimas de ml, por lo que la incertidumbre relativa será de 0.25 %. La incertidumbre relativa no tiene dimensiones por ser una relación entre dos números con las mismas unidades.

* Cuando los primeros dígitos en una cantidad experimental son ceros, no se consideran como cifras significativas. Tampoco los factores exponenciales. Ejemplos:

$$0.000342 = 3.42 \times 10^{-4} = 342 \times 10^{-6} \rightarrow 3 \text{ cifras significativas}$$

$$300.4 \rightarrow 4 \text{ cifras significativas}$$

Cuando los últimos dígitos son ceros, pueden ser o pueden no ser cifras significativas. Ejemplos: a) Si en el número 4650 los tres primeros dígitos son ciertos, el cero es cifra significativa; también podría escribirse 4.650×10^3 . b) Un Fadaray de electricidad son aproximadamente 96500 culombios. En este número la primera cifra incierta es el 5; lo correcto es escribir 965×10^2 y, en consecuencia, el número de cifras significativas es 3.

Las cifras significativas en los cálculos aritméticos

Las cifras significativas interesan no solamente al tratar con resultados de medidas únicas, sino también junto con números calculados matemáticamente a partir de una o más cantidades medidas.

Suma y resta. *La magnitud de la incertidumbre del resultado no puede ser menor que la del número con mayor incertidumbre absoluta.*

En la práctica esta regla puede aplicarse alineando los puntos decimales verticalmente y expresando el resultado final con las mismas cifras decimales que el número que tenga menos. Ejemplo:

$$\begin{array}{r} 107.871 \\ 95.96 \\ 15.9994 \\ \hline 219.8304 \Rightarrow 219.83 \end{array}$$

Multipliación y división. En estos casos hay que considerar la incertidumbre relativa. *El resultado deberá expresarse con el número de cifras significativas suficientes para que su incertidumbre relativa sea comparable a la del factor con mayor incertidumbre relativa.*

En la práctica, se usa la siguiente regla: *"el resultado tendrá las mismas cifras significativas que el factor con menor número de ellas"*. Ejemplo:

$$\frac{35.64 \times 54.81 \times 0.05300}{1.1689} = 88.571905 \Rightarrow 88.57$$

Si la magnitud de la respuesta, prescindiendo del signo y del punto que indica los decimales, es menor que el factor con menor número de cifras significativas, puede expresarse el resultado con una cifra más que las obtenidas por aplicación de la regla precedente. Ejemplo:

$$\frac{42.68 \times 891}{132.8 \times 0.5447} = 525.7105 \Rightarrow 525.7$$

El 7 suele escribirse como subíndice para indicar que es más dudoso.

Si un determinado cálculo implica sumas/restas y multiplicaciones/divisiones, cada etapa individual deberá tratarse separadamente. Suele ser recomendable retener una cifra extra en los cálculos intermedios, hasta el resultado final, y si se utiliza calculadora,

mantener todos los dígitos hasta el fin de la operación y proceder después a expresar el resultado con el número correcto de cifras.

Logaritmos. Cuando se opera con logaritmos, el número de cifras significativas en la mantisa deberá ser el mismo que las del número con el que se ha operado. Así,

$$\log 481 = 2.682$$

↑
característica
↑
mantisa

Redondeo de números

En cálculos a partir de datos experimentales es necesario a menudo eliminar, como se ha visto en ejemplos anteriores, uno o más dígitos para obtener la respuesta con el número adecuado de cifras significativas. Las reglas que se siguen son:

- a) *"Si el primer dígito a eliminar es menor que 5, dejar el dígito anterior sin cambio"*: 56.24 ----> 56.2
- b) *"Si el primer dígito a eliminar es mayor que 5, aumentar en 1 el dígito anterior"*: 3.127 ----> 3.13
- c) *"Si el primer dígito a eliminar es 5, redondear para que el dígito anterior sea par"*: 4.125 ----> 4.12; 4.135 ----> 4.14 (El efecto de esta regla es que, en promedio, el dígito retenido aumenta la mitad de las veces y permanece sin cambio la otra mitad).

Precisión y exactitud

En todo experimento cuantitativo hay que considerar tanto la precisión como la exactitud. La **exactitud** es, en sentido estricto, *"el grado en que una medida o resultado se aproxima al valor verdadero"*. Sin embargo, como el valor verdadero generalmente no se conoce, una definición más realista sería: *"el grado en que una medida o resultado se aproxima al valor considerado como verdadero"*.

Por otra parte, con frecuencia, en análisis, no se lleva a cabo una determinación única, sino que se obtiene el valor medio de una serie de medidas: $\bar{x} = \sum x_i / n$ ($\sum x_i = x_1 + x_2 + x_3 + \dots$ $n = n^\circ$ de medidas). La diferencia entre un valor particular y el valor medio se llama **desviación** de ese valor,

$\delta_i = x_i - \bar{x}$. Cuanto más pequeñas sean las desviaciones en una serie de medidas, tanto mayor es la precisión. En otras palabras, **precisión** *"es una medida de la reproducibilidad de una medición"*.*

Considérese que se realizan series de pesadas con una misma balanza sobre la misma muestra, y que los resultados se representan como se indica en la Figura 13.2. Se observa que a medida que aumenta el número de pesadas, los resultados tienden a disponerse según la curva representada en la gráfica de la parte inferior de la figura.

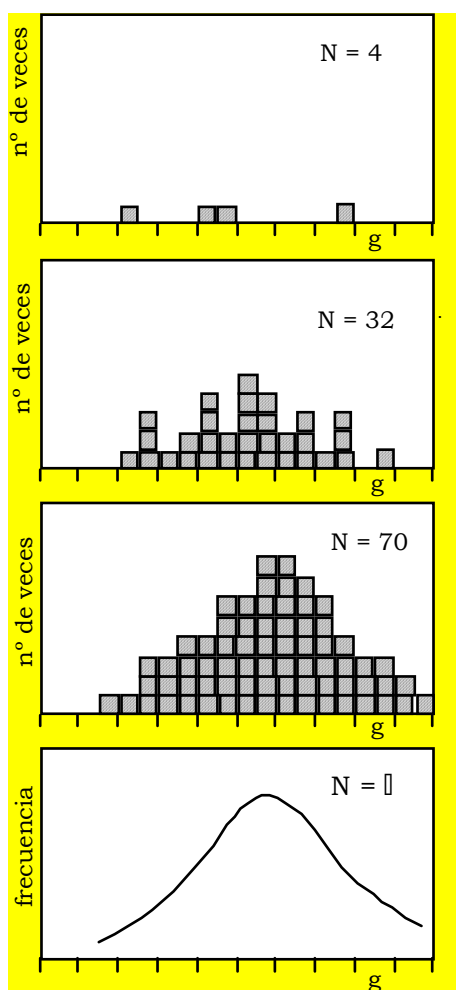


Figura 13.2. Histogramas y distribución normal de series de pesadas de una muestra con la misma balanza.

* Existe una diferencia entre los términos **repetibilidad** y **reproducibilidad**. El primero se refiere a un conjunto de medidas repetidas en sucesión rápida. Por ejemplo, cinco valoraciones de la misma muestra utilizando la misma serie de disoluciones, el mismo material de vidrio, la misma disolución de indicador, y en las mismas condiciones de temperatura, humedad, etc. Por otra parte, la reproducibilidad se refiere a cuando cada una de las medidas se han realizado en situaciones diferentes. Por ejemplo, las cinco valoraciones anteriores realizadas con distintos recipientes de vidrio, distintas disoluciones de indicador y en distintas condiciones del laboratorio. La repetibilidad hace alusión a la precisión dentro de una serie, mientras que la reproducibilidad indica la precisión entre diferentes series.

La curva de la parte inferior de la figura se obtendría para un número infinito de pesadas y se denomina **curva de distribución normal de frecuencias o Gaussiana**. La altura de la curva para un valor dado es una medida de la *frecuencia* con la que se presenta este valor.

La diferencia entre precisión y exactitud se ilustra en la Figura 13.3.a. En ella se muestra la distribución de un número, suficientemente grande, de pesadas de una misma muestra con una balanza poco precisa (curva A) y con una más precisa (curva B). En ambas balanzas se obtiene el mismo valor medio (misma exactitud), pero, sin embargo, la precisión es mucho mejor con la balanza B.

TIPOS DE ERRORES

Las medidas experimentales suelen estar afectadas de dos tipos de errores: **sistemáticos o determinados** y **aleatorios o indeterminados**. Los primeros afectan a la exactitud de las medidas, mientras que los segundos a la precisión.

Errores sistemáticos. Originan un error en la misma dirección en cada medida y hacen disminuir la exactitud, aunque la precisión puede ser buena. En la Figura 3.13.b. se muestra la distribución de un número de pesadas de una misma muestra con dos balanzas de igual precisión (C y D).

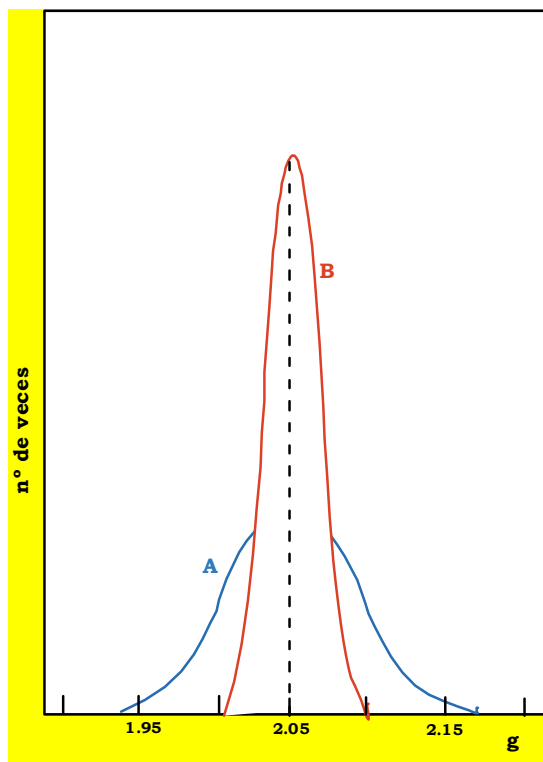


Figura 13.3.a.

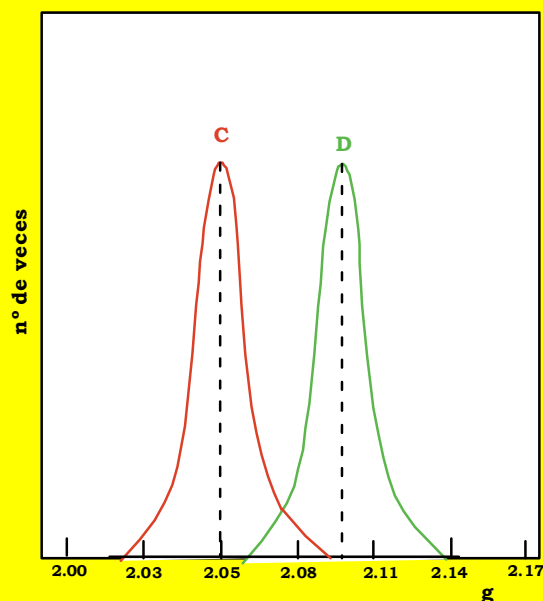


Figura 13.3.b.

Se observa un error sistemático en, al menos, una de las dos (puede ser debido, por ejemplo, a un error de calibración en alguna de ellas). La magnitud de los errores sistemáticos puede determinarse, al menos en principio, y las medidas, por consiguiente, ser corregidas.

Pueden distinguirse los siguientes tipos de errores sistemáticos:

- **Errores de método**, inherentes al método analítico utilizado, y dependen de las características físico-químicas del sistema. En análisis cuantitativo, las interferencias son una fuente de error de método. En análisis gravimétrico pueden citarse como fuentes de error la solubilidad de los precipitados o los fenómenos de co-precipitación.
- **Errores instrumentales**, debidos a la mala calibración de los instrumentos: balanzas, material volumétrico, etc.
- **Errores operativos**, debidos al analista, como por ejemplo, trasvases de líquidos con poco cuidado, de forma que se pierda parte de la muestra.

Asimismo, los errores sistemáticos también pueden clasificarse en función de su magnitud,

- **Errores aditivos o constantes**, en los que la relación entre el valor medido, x , y el valor verdadero, μ , es del tipo:
$$x = \mu + k \text{ (error constante positivo) (Figura 13.4.b.)}$$
$$x = \mu - k \text{ (error constante negativo) (Figura 13.4.c.)}$$
- **Errores proporcionales**, en los que la relación entre el valor medido, x , y el verdadero, μ , es del tipo:
$$x = \mu + k\mu \text{ (error proporcional positivo) (Figura 13.4.d.)}$$
$$x = \mu - k\mu \text{ (error proporcional negativo) (Figura 13.4.e.)}$$

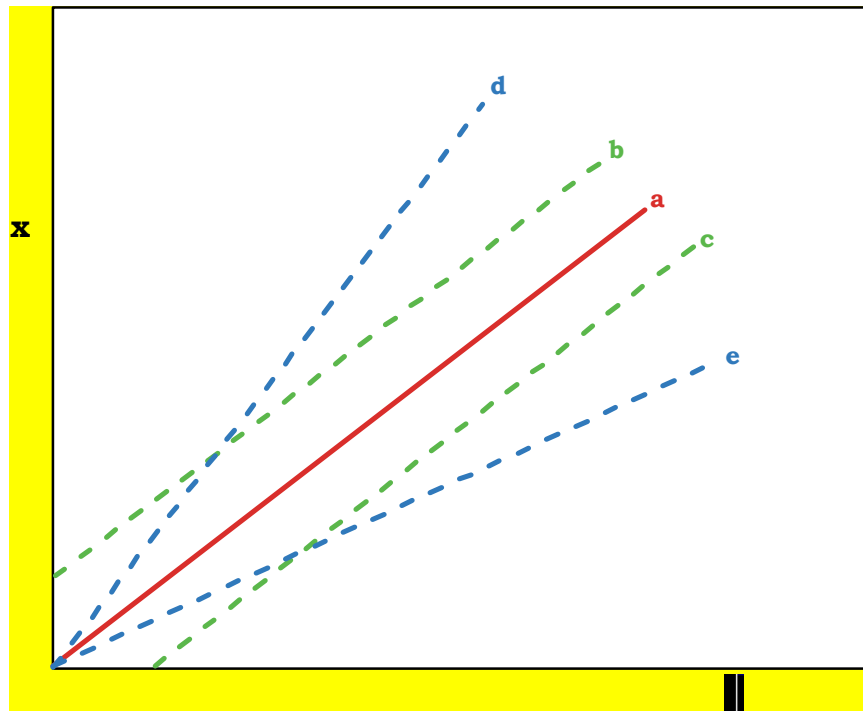


Figura 13.4. Errores sistemáticos. a) sin error. b) error constante positivo. c) error constante negativo. d) error proporcional positivo. e) error proporcional negativo.

Errores aleatorios. Los errores de azar o aleatorios surgen de pequeñas variaciones fortuitas en el instrumento usado, en el sistema o aun en el operador, y no suelen ser evitables ni previsibles. Si la medida de una determinada magnitud física se efectúa un gran número de veces se obtiene un conjunto de valores, tales como los representados en la Figura 13.3.a. Observando la curva A (o la B) se aprecia que los errores pequeños son más probables que los grandes y las desviaciones negativas igualmente probables que las positivas.

MEDIA Y DESVIACION ESTANDAR

Los datos de las pesadas mencionadas anteriormente y la curva de Gauss correspondiente se caracteriza por dos parámetros: la media y la desviación estándar.

La **media**, \bar{x} que se define como $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N}$ donde x_i representa el valor de cada pesada y N el número total de valores. El valor medio es el

valor más probable y corresponde al máximo de la curva de Gauss* (Figura 13.5.).

La **desviación estándar, s** , muestra la dispersión de los resultados y viene dada por:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (N < 30)$$

En esta ecuación, los **grados de libertad** del sistema se expresan por $N-1$. El cuadrado de la desviación estándar se denomina **varianza**. Cuando la desviación estándar expresa como un porcentaje de la media, se llama **coeficiente de variación, v** , (desviación estándar relativa) que se define por:

$$v = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100$$

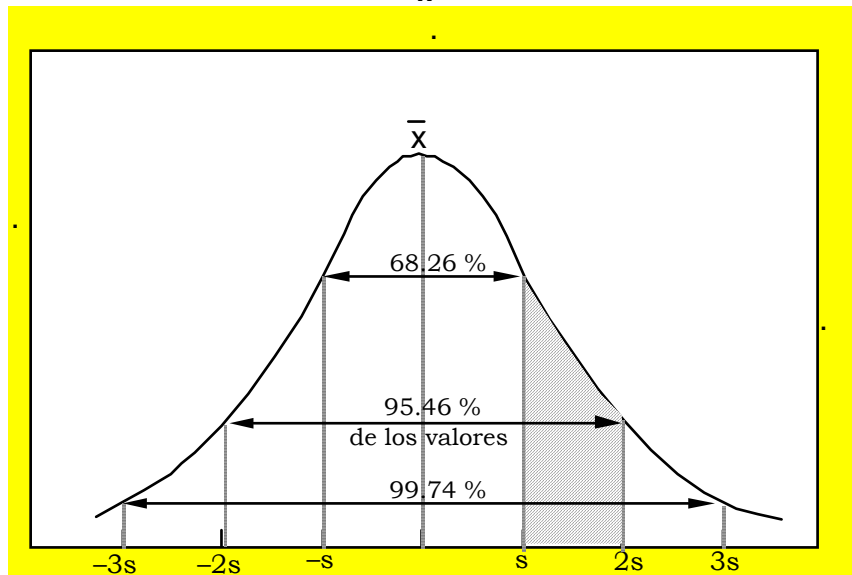


Figura 13.5. Curva de distribución normal.

Para un conjunto *infinito* de datos, la media se representa por μ y la desviación estándar por σ . Evidentemente, μ y σ no pueden medirse, pero los valores de \bar{x} y s tienden a μ y σ respectivamente al aumentar el número de mediciones. La media, \bar{x} , de la muestra proporciona una estimación de μ y, análogamente, el valor de la desviación estándar, s , de la muestra proporciona una estimación de σ .

La ecuación de la curva de Gauss es:

* Esto solo es correcto para un número infinito de medidas. Si se hace un número limitado de mediciones, el valor medio, en general, no coincidirá con el valor más probable.

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

de donde se deduce que la curva es simétrica respecto a μ , y cuanto mayor sea σ , mayor será la anchura de la curva. (En la figura 13.3.a., la curva A corresponde a un valor medio de 2.05 g, con una desviación estándar de 0.05 y la curva B, al mismo valor medio, pero con $s=0.02g$).

El tratamiento matemático correspondiente indica que el 68 % (0.68) de los valores son menores que la desviación estándar, esto es, más de dos tercios de las mediciones se encuentran en el intervalo definido por la desviación estándar de cada lado de la media. Asimismo, el 95.5 % de los valores se encuentran en el intervalo $\mu \pm 2\sigma$ y 99.7 % cae en el intervalo $\mu \pm 3\sigma$ (figura 2.5.).

Intervalos de confianza

La desviación estándar de un conjunto de datos de un determinado análisis indica la precisión inherente al método utilizado. Sin embargo, a menos que el número de datos sea muy grande, no se obtiene información de como se aproxima la media obtenida, \bar{x} a la media verdadera, μ (se supone que no existen errores sistemáticos). Por medio de la teoría estadística es posible estimar el margen en el cual puede incidir el valor verdadero, para una determinada probabilidad. Este margen se denomina **intervalo de confianza** y los límites de este margen, **límite de confianza**. El límite de confianza vienen dado por:

$$\mu = \bar{x} \pm z \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$$

donde z toma diferentes valores según la probabilidad deseada:

z	0.67	→	50 %
	1.96	→	95 %
	2.58	→	99 %

Esto quiere decir que, por ejemplo, si se toma una media, \bar{x} de N mediciones, existirá una probabilidad del 95 % de que la media μ de la población esté comprendida entre $\mu = \bar{x} \pm 1.96 \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$. Sin embargo, la fórmula

anterior se ha deducido matemáticamente y no es aplicable porque se desconoce σ . Únicamente se conoce, o se puede conocer s . Por ello, cuando

se utiliza s (que es próximo a σ , pero no coincidente) es necesario introducir un factor de corrección ψ ($\psi > 1$)

$$\mu = \bar{x} \pm z \frac{s\psi}{\sqrt{N}}$$

El factor ψ depende de N (a mayor N , menor ψ ; para $N = \text{infinito}$, $s = \mu$ y $\psi = 1$) y de z (a mayor certeza, mayor ψ), por lo que, dada esta doble dependencia, se han asociado z y ψ , surgiendo el factor t , designado **t de Student**, con lo que se tiene:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{N}}$$

En la Tabla 13.1. se muestran los valores de t para diversas probabilidades.

Ejemplo 13.1. Los resultados de la determinación analítica de cloruro en una muestra son los siguientes: 22.64 %, 22.54 %, 22.61 % y 22.53 %. ¿Cuál es el intervalo de confianza para una probabilidad del 95 %?

La media es 22.58 y la desviación estándar es 0.05. Para el 95 % de probabilidades y para 3 grados de libertad, $t = 3.18$ (Tabla 13.1.), por lo que,

$$\text{límite de confianza} = \bar{x} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{N}} = 22.58 \pm \frac{3.18 \times 0.05}{\sqrt{4}} = 22.58 \pm 0.08$$

Esto significa que hay un 95 % de probabilidades de que, en ausencia de errores sistemáticos, el verdadero valor se encuentre en el intervalo 22.58 ± 0.08 % de cloruro.

Tabla 13.1.
Valores de t de Student

Grados de libertad	Probabilidad			
	50	90	95	99
1	1.00	6.31	12.71	63.66
2	0.82	2.92	4.30	9.93
3	0.77	2.35	3.18	5.84
4	0.74	2.13	2.78	4.60
5	0.73	2.02	2.57	4.03
6	0.72	1.94	2.45	3.71

7	0.71	1.90	2.37	3.50
8	0.71	1.86	2.31	3.36
9	0.70	1.83	2.26	3.25
10	0.70	1.81	2.23	3.17
15	0.69	1.75	2.13	2.95
20	0.69	1.73	2.09	2.85
25	0.68	1.71	2.06	2.79
∞	0.67	1.645	1.96	2.58

Comparación de resultados

Con frecuencia se trata de decidir si las medias (o resultados) obtenidas por dos métodos diferentes son significativamente iguales en precisión y exactitud. Para ello pueden utilizarse los siguientes criterios:

Comparación de la precisión. Test F. Se utiliza este criterio para conocer si la precisión de dos métodos distintos es la misma, dentro de los límites de probabilidad especificados. Para ello, se obtiene el valor de **F**, definido por la relación de las varianzas (cuadrado de la desviación estándar) de ambos métodos:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \left(s_1^2 > s_2^2 \right)$$

Si el valor de **F** es menor que el tabulado (Tabla 13.2.), no hay diferencia estadística entre s_1 y s_2 , mientras que si el valor de **F** obtenido es mayor que el tabulado, s_1 es significativamente mayor que s_2 .

*Tabla 13.2.
Valores de F para un nivel de confianza de 95 %*

n_2	n_1 (n° de grados de libertad para la varianza mayor)									
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	∞
2	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.36	19.37	19.38	19.39	19.50
3	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.88	8.84	8.81	8.78	8.53
4	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.63
5	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.78	4.74	4.36
6	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	3.67
7	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.63	3.23
8	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.34	2.93

9	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.13	2.71
10	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.97	2.54
∞	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.10	1.94	1.88	1.83	1.00

Ejemplo 13.2. Se ha llevado a cabo la determinación de glucosa sobre la misma muestra de sangre por dos métodos diferentes, obteniendo los siguientes resultados:

Método A	Método B
127 mg/dL	130 mg/dL
125	128
123	131
130	129
131	127
126	125
129	

Encontrar las varianzas y aplicar el criterio F.

$$s_1^2 = \frac{\sum (x_{i1} - \bar{x}_1)^2}{N_1 - 1} = \frac{50}{60} = 8.3$$

$$s_2^2 = \frac{\sum (x_{i2} - \bar{x}_2)^2}{N_2 - 1} = \frac{24}{5} = 4.8$$

$$F = \frac{8.3}{4.8} = 1.7$$

Este valor obtenido es menor que el tabulado para $n_1 = 6$ y $n_2 = 5$ (4.95) por lo cual puede concluirse que no hay diferencias significativas en la precisión de ambos métodos.

Para la comparación de la exactitud, esto es, para detectar posibles errores sistemáticos, se utilizan los siguientes criterios:

Comparación con un valor conocido. Cuando se conoce, o se toma como bueno un valor (por ejemplo, muestras de referencia suministradas por el "National Bureau of Standards") y se trata de comparar con él los resultados obtenidos por un determinado método analítico, se puede utilizar la teoría estadística para calcular la probabilidad de que la diferencia observada entre la media obtenida experimentalmente, \bar{x} , y el valor verdadero, μ , se deba solamente a un error aleatorio. Para ello, la ecuación

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{N}}$$

se escribe de la forma,

$$t = (\bar{x} - \mu) \frac{\sqrt{N}}{s}$$

y se calcula el valor de t . Si el valor de t obtenido, sin considerar el signo, es menor que el valor tabulado (tabla 13.1) no hay evidencia de error sistemático, para un determinado nivel de confianza.

Ejemplo 13.3. En un método para determinar trazas de cobre en muestras biológicas por espectrofotometría de absorción atómica se obtuvieron los siguientes resultados:

Cu, p.p.m.: 11.2, 11.8, 10.9, 12.4, 10.7

para un material de referencia conteniendo 12.3 p.p.m. ¿Hay evidencia de error sistemático al nivel de confianza del 95 %?

La media de los resultados obtenidos es 11.4 y la desviación estándar 0.7. Utilizando la ecuación anterior, se tiene:

$$\pm t = (\bar{x} - \mu) \frac{\sqrt{N}}{s} = (11.4 - 12.3) \frac{\sqrt{5}}{0.7} = 2.9$$

El valor de t en la tabla 2.1 para el nivel de 95 % es 2.78, menor que el obtenido, de 2.9, lo cual significa la presencia de un error sistemático; esto es, hay un 95 % de probabilidades de que la diferencia entre el valor de referencia y el valor medido no sea debido al azar.

Comparación de medias. Los resultados obtenidos por un determinado método analítico pueden comprobarse por comparación con los obtenidos por otro método distinto. Esta comparación puede hacerse si la precisión de los métodos que se comparan es esencialmente la misma, y para ello se emplea el criterio t , expresado por la relación:

$$\pm t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_p} \sqrt{\frac{N_1 \cdot N_2}{N_1 + N_2}}$$

donde s_p es la desviación estándar combinada que se obtiene con las series de datos a comparar:

$$s_p = \sqrt{\frac{\sum (x_{i1} - \bar{x}_1)^2 + \sum (x_{i2} - \bar{x}_2)^2}{N_1 + N_2 - 2}}$$

El valor de t obtenido se compara con el valor tabulado (Tabla 13.1) para N_1+N_2-2 grados de libertad. Si el valor de t calculado es mayor que el valor tabulado, las dos series de resultados son significativamente diferentes para el nivel de confianza considerado.

Ejemplo 13.4. Se lleva a cabo la determinación de Fe^{3+} por dos métodos yodométricos; en uno de ellos (método A) se valora el yodo producido inmediatamente y en el otro al cabo de 30 minutos (método B). Los resultados obtenidos son:

Método A (% Fe): 13.29; 13.36; 13.32; 13.53; 13.56; 13.43; 13.30; 13.43
($\bar{x}_1 = 13.40$)

Método B (% Fe): 13.86; 13.99; 13.88; 13.91; 13.89; 13.94; 13.80 ($\bar{x}_2 = 13.90$)
¿Hay diferencia significativa entre ambos métodos?

x_{i1}	$(x_{i1} - \bar{x}_1)$	$(x_{i1} - \bar{x}_1)^2$	x_{i2}	$(x_{i2} - \bar{x}_2)$	$(x_{i2} - \bar{x}_2)^2$
13.29	0.11	0.0121	13.86	0.04	0.0016
13.36	0.04	0.0016	13.99	0.09	0.0081
13.32	0.08	0.0064	13.88	0.02	0.0004
13.53	0.13	0.0169	13.91	0.01	0.0001
13.56	0.16	0.0256	13.89	0.01	0.0001
13.43	0.03	0.0009	13.94	0.04	0.0016
13.30	0.1	0.01	13.80	0.1	0.01
13.43	0.03	0.0009			

$$\sum (x_{i1} - \bar{x}_1)^2 = 0.0744$$

$$\sum (x_{i2} - \bar{x}_2)^2 = 0.0219$$

En primer lugar, se aplica el criterio F para comparar la precisión de ambos métodos:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{0.0744/7}{0.0219/6} = 2.90$$

Este valor es menor que el observado en la tabla 13.2 (4.21), por lo que los dos métodos tienen una precisión comparable y, en consecuencia, puede aplicarse el criterio t :

$$s_p = \sqrt{\frac{\sum (x_{i1} - \bar{x}_1)^2 + \sum (x_{i2} - \bar{x}_2)^2}{N_1 + N_2 - 2}} = \sqrt{\frac{0.0744 + 0.0219}{8 + 7 - 2}} = 0.086$$

$$\pm t = \frac{13.90 - 13.40}{0.086} \sqrt{\frac{8 \times 7}{8 + 7}} = 11.23$$

El valor tabulado para 13 grados de libertad ($8 + 7 - 2$) al 95 % de probabilidades es próximo a 2.1, lo que quiere decir que las medias son significativamente diferentes. Incluso para 99 % también el valor de t calculado sigue siendo mayor, lo que significa que la probabilidad de que las diferencias encontradas por uno y otro método se deban a errores de azar es menor que 1 %. En conclusión, hay un error determinado (En este caso, dicho error puede ser debido a la oxidación del yoduro por el oxígeno atmosférico).

Comparación de diferencias individuales. En ocasiones, es necesario comparar dos métodos de análisis utilizando muestras que contienen cantidades diferentes de analito. Ello puede ocurrir, por ejemplo, cuando se dispone de poca cantidad de muestra, de forma que solo puede realizarse una determinación por cada método, o cuando se utiliza una gran variedad de muestras de distinta procedencia. En estos casos, se obtiene una serie de resultados agrupados por parejas.

Para la comparación de los métodos en los casos mencionados, se utiliza también el criterio t , pero operando con la diferencia entre cada par de resultados obtenidos por ambos métodos.

$$t = \frac{\bar{d}}{s_d} \sqrt{N} \left[s_d = \sqrt{\frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{N - 1}} \right]$$

donde \bar{d} es la media de las diferencias entre los dos métodos, s_d es la desviación estándar de las diferencias, y N el número de pares de datos.

Si el valor de t obtenido es menor que el tabulado, no hay diferencia significativa entre los dos métodos, a un determinado nivel de confianza (por ejemplo, 95 %)

Ejemplo 13.5. *El contenido de colesterol en seis muestras diferentes de suero (cada una con diferente contenido de colesterol) se midió utilizando dos métodos, obteniendo los resultados que se indican:*

	Muestra					
	A	B	C	D	E	F
Método 1 (mg/dL)	385	165	308	240	408	321
Método 2 (mg/dL)	392	157	301	234	400	314

¿Dan los dos métodos analíticos resultados que son significativamente diferentes al nivel de confianza del 95 %)

	Método 1	Método 2	d_i	$d_i - \bar{d}$	$(d_i - \bar{d})^2$
A	385	392	-7	-10.2	104
B	165	157	8	4.8	23
C	308	301	7	3.8	14.4
D	240	234	6	2.8	7.8
E	408	400	8	4.8	23
F	318	321	-3	-6.2	38.4
			$\Sigma = 19$		$\Sigma = 210.6$
			$\bar{d} = 3.2$		

$$s_d = \sqrt{\frac{210.6}{6-1}} = 6.5 \quad t = \frac{3.2}{6.5} = 1.2$$

El valor tabulado de t al nivel de confianza del 95 %, para 5 grados de libertad es 2.57. Como el valor calculado (1.2) es menor que el tabulado, no hay diferencia significativa entre los dos métodos a ese nivel de confianza.

Rechazo de un resultado

En ocasiones aparece un valor discrepante en una serie de mediciones y se plantea el problema de si debe rechazarse ese valor. En este sentido pueden aplicarse las siguientes normas:

- "Cualquier valor puede ser rechazado si se conoce la razón particular de su inexactitud".

Regla 2.5 \bar{d} Se aconseja descartar un resultado si su desviación de la media, calculada sin considerar el valor dudoso, es 2.5 veces mayor que

la desviación media (media aritmética de las desviaciones individuales, prescindiendo de los signos + ó - de cada desviación individual).

Regla 4 \bar{d} . Similar a la anterior, excepto que un valor se descarta si su desviación de la media excede 4 d, en lugar de 2.5 d.

Criterio Q (estadísticamente mejor que los dos anteriores). Una vez ordenados los resultados de modo creciente, sea Q_1 la diferencia entre el valor dudoso y el valor más próximo a él y Q_2 la diferencia entre el valor más alto y el más bajo, incluyendo el dudoso. Si la relación Q_1/Q_2 excede del valor crítico correspondiente a n en la tabla siguiente, debe rechazarse el resultado sospechoso.

n	3	4	5	6	7	8	9	10
Q_{0.90}	0.94	0.76	0.64	0.56	0.51	0.47	0.44	0.41

$Q_{0.90}$ = valor máximo de Q para el nivel de 90% de probabilidades (10% de probabilidades de haberlo rechazado indebidamente).

El criterio Q no suele ser particularmente útil en el caso de series pequeñas de datos ($n < 5$). En cualquier caso, y sea cualquiera el criterio que se use, hay que tener en cuenta que *"el buen sentido y la decisión de repetir un análisis suelen ser más apreciables que cualquier prueba estadística"*.

Ejemplo 13.6. En la determinación de cinc en una determinada sustancia orgánica se han obtenido los siguientes resultados: 16.84, 16.86, 16.91, 16.93 y 17.61 % de Zn. ¿Debe rechazarse el valor 17.61?

Con el criterio Q,

$$Q = \frac{17.61 - 16.93}{17.61 - 16.84} = 0.883$$

El valor de Q tabulado para 5 datos experimentales es 0.64, por lo que el dato dudoso debe rechazarse.

PROPAGACION DE ERRORES

La realización de una determinación analítica implica muy frecuentemente una serie de etapas experimentales, cada una de las cuales

se encuentra sujeta a errores, y el resultado final se obtiene después de realizar todo un conjunto de operaciones matemáticas. Por ello, es importante considerar lo que sucede en cuanto a la propagación de errores, tanto aleatorios, como sistemáticos.

Errores aleatorios

Cuando se consideran errores aleatorios, la estimación del resultado final es posible, utilizando unas reglas matemáticas sencillas, siempre que se conozca la precisión de cada observación.

Suma y resta. En las sumas y restas, las incertidumbres absolutas son aditivas. La varianza (cuadrado de la desviación estándar) de una suma o diferencia de cantidades independientes, es igual a la suma de sus varianzas. Según esto, el error más probable se obtiene por la raíz cuadrada de la suma de las varianzas absolutas. Para, $a=b+c-d$,

$$s_a = \sqrt{s_b^2 + s_c^2 + s_d^2}$$

***Ejemplo 13.7.** Los análisis de tres minerales de aluminio (bauxitas) indican un contenido en Al_2O_3 de: 32.37 ± 0.04 , 31.08 ± 0.03 y 33.24 ± 0.03 respectivamente. ¿Cuál es el contenido medio en Al_2O_3 ?*

$$\bar{x} = \frac{(32.37 \pm 0.04) + (31.08 \pm 0.03) + (33.24 \pm 0.03)}{3}$$

$$s_a = \sqrt{(0.04)^2 + (0.03)^2 + (0.03)^2} = 0.058$$

$$\bar{x} = \frac{32.37 + 31.08 + 33.24}{3} \pm 0.06 = 32.23 \pm 0.06$$

(Es importante fijarse que la desviación estándar del resultado final es mayor que la desviación estándar de los valores individuales, pero es menor que la suma de las desviaciones estándar)

Multipliación y división. En las multiplicaciones y divisiones, las incertidumbres relativas son aditivas y el error más probable se obtiene por la raíz cuadrada de la suma de las varianzas relativas. Para $a=bc/d$,

$$(s_a)_{rel} = \sqrt{(s_b)_{rel}^2 + (s_c)_{rel}^2 + (s_d)_{rel}^2}$$

Ejemplo 13.8. Un cargamento de mineral de 2852 ± 5 Kg contiene un 36.28 ± 0.04 % de hierro. Calcular la incertidumbre en los kilos de hierro contenidos en ese cargamento.

$$\frac{(2852)(36.28)}{100} = 1034.7056$$

Incertidumbre relativa del peso:

$$\frac{\pm 5}{2852} = \pm 0.0017$$

Incertidumbre relativa en el análisis del hierro:

$$\frac{\pm 0.04}{36.28} = \pm 0.0011$$

Incertidumbre relativa del producto:

$$(s_a)_{rel} = \sqrt{(0.0017)^2 + (0.0011)^2} = \pm 0.0020$$

y la absoluta,

$$s_a = 1034.7056 \times (\pm 0.0020) = \pm 2.1$$

$$\mathbf{Fe = 1034 \pm 2 \text{ Kg}}$$

Con frecuencia, en muchos procesos es necesario combinar sumas/restas y multiplicaciones/divisiones. En estos casos, es necesario considerar la combinación de ambas incertidumbres.

Ejemplo 13.9. Se determinó la molaridad de una disolución de HCl por valoración con Na_2CO_3 . Para ello se pesaron, por diferencia, 0.2350 g de Na_2CO_3 , que, una vez disueltos en agua, consumieron 32.0 mL (medidos con una bureta de 50 mL) de la disolución de HCl hasta H_2CO_3 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$). Expresar correctamente la molaridad de la disolución de HCl. Datos: Masa molar del $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 106.00$. Tolerancias: bureta = ± 0.05 mL; balanza = ± 0.0001 g.

$$\text{Molaridad.HCl} = \frac{0.2350 \times 1000 \times 2}{106.00 \times 32.0} = 0.1385612$$

Incertidumbre relativa de la operación: como se trata de multiplicaciones y divisiones,

$$E = \sqrt{E_{\text{balanza}}^2 + E_{\text{masa.molar}}^2 + E_{\text{bureta}}^2}$$

Incertidumbres de la pesada: como la pesada es por diferencia y la incertidumbre de la balanza es ± 0.0001 ,

$$\epsilon_{\text{absoluta}} = \sqrt{0.0001^2 + 0.0001^2} = 0.00014$$

$$E_{\text{balanza}} = \frac{0.00014}{0.2350}$$

Incertidumbres de la bureta: como la lectura del volumen es por diferencia,

$$\epsilon_{\text{absoluta}} = \sqrt{0.05^2 + 0.05^2} = 0.07$$

$$E_{\text{bureta}} = \frac{0.07}{32.0}$$

Incertidumbre relativa de la molaridad:

$$E = \sqrt{\left(\frac{0.00014}{0.2350}\right)^2 + \left(\frac{0.01}{106.00}\right)^2 + \left(\frac{0.07}{32.0}\right)^2} = 2.269 \times 10^{-3}$$

Incertidumbre absoluta: $0.1385612 \times 2.269 \times 10^{-3} = 3.14 \times 10^{-4}$

$$\text{Molaridad} = 0.1386 \pm 0.0003$$

Ejemplo 13.10. Una muestra de 3.5460 g que contiene $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e inertes se disuelve en agua, enrasando en un matraz de 100 mL. Se toman con una pipeta 25.0 mL y se tratan, en condiciones adecuadas, con fosfato amónico. El precipitado obtenido se lava y se calcina a 100 °C, obteniendo 0.2814 g de $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Calcular el porcentaje de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ en la muestra, expresando el resultado con el número correcto de cifras significativas. Datos: Masas molares: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 = 148.31$; $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 222.59$. Tolerancias: balanza = ± 0.0001 g; matraz de 100 mL = ± 0.06 mL; pipeta de 25 mL = ± 0.03 mL

$$\text{Porcentaje. Mg(NO}_3)_2 = \frac{0.2814}{222.59} \times 2 \times 148.31 \times \frac{100}{25} \times \frac{100}{3.5460} = 42.299974\%$$

Incertidumbre relativa de la operación: como se trata de multiplicaciones y divisiones,

$$E_{\text{rel}} = \sqrt{E_{0.2814}^2 + E_{\text{matraz.100mL}}^2 + E_{148.31}^2 + E_{222.59}^2 + E_{\text{pipeta.25mL}}^2 + E_{148.31}^2}$$

Incertidumbres de la pesada: como la pesada es por diferencia y la incertidumbre de la balanza es ± 0.0001 ,

$$\epsilon_{\text{absoluta}} = \sqrt{0.0001^2 + 0.0001^2} = 0.00014$$

$$E_{0.2814} = \frac{0.00014}{0.2814}$$

Incertidumbre relativa del porcentaje:

$$E = \sqrt{\left(\frac{0.00014}{0.2814}\right)^2 + \left(\frac{0.06}{100}\right)^2 + \left(\frac{0.01}{148.31}\right)^2 + \left(\frac{0.01}{222.59}\right)^2 + \left(\frac{0.03}{25}\right)^2 + \left(\frac{0.00014}{3.5460}\right)^2} = 1.34 \times 10^{-3}$$

Incertidumbre absoluta: $42.299974 \times 1.34 \times 10^{-3} = 0.06$

$$\% \text{ Mg(NO}_3)_2 = 42.30 \pm 0.06$$

Exponentes. Cuando una cantidad está elevada a una potencia, por ejemplo, a^2 , no se calcula el error como para una multiplicación; esto es, $a \times a$, debido a que las cantidades implicadas no son independientes. Para el caso general, $a=b^c$,

$$(s_a)_{\text{rel}} = c (s_b)_{\text{rel}}$$

Así, $(8.2 \pm 0.3)^2 = 67.2 \pm (?)$. La incertidumbre relativa de 8.2 es $\pm 0.3/8.2 = \pm 0.036$, por lo que el error relativo en el resultado es ± 0.0073 . La incertidumbre absoluta es $(67.2) (\pm 0.073) = \pm 4.9$, y la respuesta es 67 ± 5

Logaritmos. Para la expresión, $a = \log b$, ($a = 0.434 \ln b$), la incertidumbre absoluta en a es igual a la incertidumbre relativa en b multiplicada por 0.434

$$s_a = 0.434 (s_b)_{\text{rel}}$$

Ejemplo 13.11. La concentración de iones H^+ de una disolución es $(5.6 \pm 0.2) 10^{-5}$. ¿Cuál es el pH?

$$pH = -\log [H^+] = -\log [(4.9 \pm 0.2) 10^{-5}] = 4.310 \pm (?)$$

La incertidumbre relativa es $[H^+]$ es:

$$\frac{0.2 \times 10^{-5}}{4.9 \times 10^{-5}} = \pm 0.041$$

$$s_a = 0.434 (\pm 0.041) = \pm 0.018$$

$$pH = 4.31 \pm 0.02$$

Errores sistemáticos

Desde el punto de vista analítico la propagación de errores sistemáticos tiene menos interés que la de errores aleatorios, debido a que si se pretenden corregir es porque se conoce su causa y su magnitud y el término en el que se produce. De todas formas, es posible aplicar un tratamiento matemático para la transmisión de este tipo de errores.

Los procedimientos para combinar errores sistemáticos son distintos de los empleados para errores aleatorios. La razón es que estos últimos se compensan entre sí, mientras que cada error sistemático ocurre en un sentido definido y conocido.

Sumas y restas. El error sistemático del resultado es la suma de los errores sistemáticos de cada término, *con su signo correspondiente*.

El error sistemático del resultado puede ser cero, como sucede, por ejemplo, cuando se pesa por diferencia con una balanza que tenga un determinado error.

Multiplicaciones y divisiones. En este caso, para calcular el error sistemático del resultado se utilizan errores sistemáticos relativos. Así, para la expresión,

$$x = \frac{a \cdot b}{c \cdot d}$$

el error se obtiene por:

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} + \frac{\Delta c}{c} + \frac{\Delta d}{d}$$

