

UNIDAD 2: Evaluación de Datos Analíticos

Cuando se ha especificado un análisis químico y hemos realizado los cálculos obteniendo los resultados, es conveniente detenernos un poco antes de hacer el reporte del mismo, es favorable hacer un análisis de los resultados con el fin de ver que tan lógicos son ellos y para determinar que tan exactos y tan precisos son.

Exactitud: es la concordancia que existe contra el valor obtenido y el valor verdadero, o el considerado como verdadero.

La exactitud se expresa en términos del error, es decir entre menos error cometamos mas exactos somos, cuando cometemos 0% de error hemos sido 100% exactos.

El error puede ser absoluto o relativo.

El error absoluto (EA): es el valor absoluto de la diferencia entre el valor obtenido y el valor verdadero.

$$EA = |V_0 - V_v| \quad V_0 = \text{valor obtenido}; \quad v_v = \text{valor verdadero}$$

Error relativo (ER): es la relación entre el error absoluto y el valor verdadero

$$ER = EA / V_v \quad EA = \text{error absoluto} \quad V_v = \text{valor verdadero}$$

El error relativo se suele expresar en porcentaje, en partes por mil, etc y en estos casos lo que se debe hacer es multiplicar por cien, por mil respectivamente.

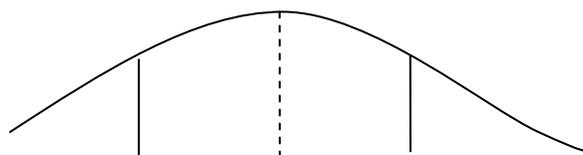
$$\%ER = ER * 100$$

$$ER \text{ en partes por mil} = ER * 1000$$

Clasificación de los errores

Los errores se clasifican en errores indeterminados o aleatorios y en errores identificados o sistemáticos.

- ◆ **Errores Indeterminados:** son aquellos que no se pueden atribuir a causas específicas, debido que se presentan al azar, estos errores están cobijados bajo la curva normal del error.



- ◆ Errores determinados: son aquellos que se pueden atribuir a causas específicas y pueden ser corregidos una vez que se ha determinado la causa que los está orientando.

Los errores determinados pueden ser: personales, instrumentales y de método.

Errores personales: se deben única y exclusivamente al individuo que está efectuando el análisis ya sea por ignorancia, negligencia, incapacidad, etc., del individuo, ellos se pueden evitar una vez la persona cambia su actitud de trabajo.

Errores instrumentales: son aquellos que se deben al mal estado en el que se encuentran los elementos usados para efectuar el análisis. Por ejemplo los una pipeta inexacta, una bureta mal calibrada, una balanza no exacta. Para evitar cometerlos lo que tenemos que hacer es utilizar los equipos adecuados.

Errores de método: son los ocasionados debido a las condiciones físico-química del sistema que se analiza, por ejemplo en los análisis gravimétricos, siempre mandan a lavar los precipitados con un volumen definido de agua por una o varias veces, cada vez que se lava se pierde una determinada cantidad de precipitado por solubilidad dando al final un error, el cual no se debe al análisis, sino a las condiciones del método, para no cometer dicho error tenemos que efectuar el análisis empleando otro método.

Los errores también pueden ser constantes o proporcionados, los primeros son los que no dependen de la cantidad de muestra utilizada para el análisis, mientras que los otros si dependen de la cantidad empleada para el análisis.

Precisión: es la concordancia que existe entre varias determinaciones que han sido efectuadas a las mismas condiciones y utilizando los mismos instrumentos de medición. Existen formas relativas en las que se puede expresar la precisión como son: la media, la mediana, la desviación estándar, coeficiente de variación, rango o dispersión.

- ◆ Media o promedio (\bar{X}): es la sumatoria de todos los valores entre el número de ellos

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_n}{N}$$

- ◆ Mediana: es el valor alrededor del cual están distribuidos simétricamente los demás valores de una serie. Para determinar la mediana se ordena los valores y si el número de valores es impar la mediana es el valor central. Cuando el número de valores es par la mediana es el promedio de los dos valores centrales.
- ◆ Desviación de la media (d): es la diferencia en el valor absoluto entre un valor determinado y el promedio.

$$D = |x_1 - \bar{X}|$$

- ◆ Desviación estándar (S): es la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de cada uno de las desviaciones sobre el número de desviaciones menos uno.

$$S = \sqrt{\frac{d1^2 + d2^2 + d3^2 + \dots + dn^2}{N - 1}}$$

- ◆ Desviación estándar relativa (D.E.R) = es la relación que existe entre la desviación estándar y el promedio.

$$DER = \frac{S}{\bar{X}}$$

- ◆ Coeficiente de variación (CV): es la desviación estándar relativa multiplicada por cien.

$$CV = DER * 100$$

- ◆ Rango o dispersión (W): es la diferencia en el valor absoluto entre el mayor y el menor de los valores, al rango también se le suele decir recorrido.

$$W = \text{Mayor} - \text{Menor}$$

Rechazo de Resultados: cuando en una serie de datos se presenta uno o varios datos que aparentemente se salen del rango dentro del cual se encuentran los demás, lo primero que se le ocurre al analista es eliminar dicho resultado, sin embargo esta decisión no se puede tomar en forma apresurada sin tener ningún soporte de tipo estadístico. Entre las pruebas que existen para tal fin una de las más utilizadas es la prueba de ensayo o prueba Q

- ◆ Prueba de ensayo: consiste en hallar el valor de Q para el valor o valores sospechosos y luego compáralos con el valor del Q crítico (Qc) y tomando la decisión de acuerdo a lo siguiente:

Si Q es mayor que el Q crítico (Qc) se rechaza, pero

Si Q es igual o menor que el (Qc) no se rechaza, el valor de Q se obtiene de la manera siguiente:

$$Q = \frac{\text{Valor sospechoso} - \text{valor más aproximado}}{W}$$

- ◆ Intervalo de confianza de la media (M): es aquel intervalo dentro del cual existe una determinada probabilidad de que el valor verdadero se encuentra dentro de él, el intervalo de confianza se puede calcular de la manera siguiente:

$$M = \frac{\bar{X} \pm t S}{\sqrt{N}}$$

\bar{X} = media o promedio
 S = desviación estándar
 N = # de determinación

t = test de estudiantes (se encuentra en la tabla de estadísticas)

Ejercicios de aplicación

Ej. 1: la estandarización de una solución de NaOH que se va a utilizar en un análisis volumétrico origino los siguientes resultados en términos de normalidad

Muestra	Normalidad
#1	0.099
#2	0.100
#3	0.098
#4	0.101
#5	0.099
#6	0.102

Determinar:

- a. La media,
- b. La mediana,
- c. La desviación estándar,
- d. La DER,
- e. El CV