CAPÍTULO 5 EVALUACIÓN DE DATOS ANALÍTICOS

CONTENIDO:

INTRODUCCION

La Química Analítica comprende la separación, identificación y determinación de las cantidades relativas de los componentes de una muestra de material. Corresponde al análisis cuantitativo determinar ¿cuánto? de determinado componente está presente en la muestra analizada. El resultado numérico tendrá significado dentro del contexto del análisis, por tanto es necesario realizar un tratamiento matemático que lleve al valor que mejor represente el resultado buscado.

CAPÍTULO 1 EVALUACIÓN DE DATOS ANALÍTICOS

"Los números no son importantes,
lo importante es lo que hacemos con ellos". Anónimo

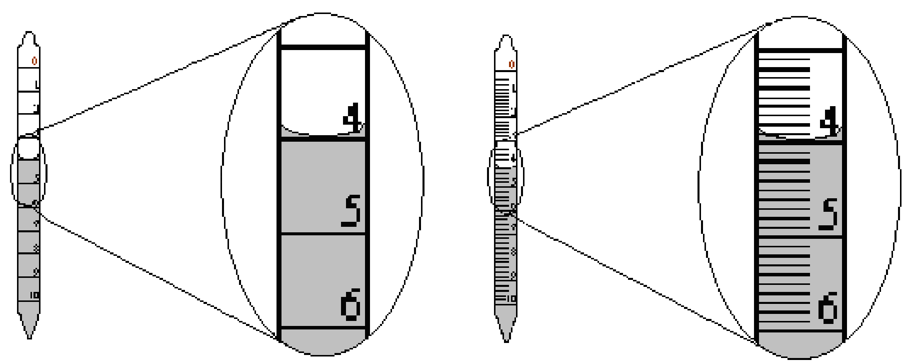
EL SIGNIFICADO DE LOS NUMEROS

El manejo correcto de los datos numéricos obtenidos en un análisis Químico es parte fundamental de la Química Analítica. Los decimales de una medida dependen de la apreciación del instrumento de medida utilizado, por lo tanto no se puede tomar a la ligera el número de decimales con que se reporta.

Los **números exactos** son aquéllos que no admiten duda o incertidumbre; éste es el caso del número de llaves que hay en un llavero, el número de determinaciones realizadas en un análisis, el número de estudiantes inscritos en un curso. También se consideran **números exactos**, los valores numéricos de las constantes: la constante de los gases R (0,082 atm *x* L/mol x K), el número de Avogadro (6,02 *x* 10^{23} moléculas/mol), los factores de conversión de unidades (1 pulgada = 2,54 cm) o los valores de las masas atómicas (cloro = 35,45 g/mol)

Los **números inexactos** son aquéllos que se obtienen al utilizar un instrumento de medición. En los laboratorios se utilizan balanzas para medir masas; pipetas, cilindros y buretas para medir volúmenes, termómetros para medir temperaturas; cada instrumento tiene una apreciación que afecta la medida.

En la figura 1 se muestran dos (número exacto) pipetas graduadas de diferente apreciación, que contienen **el mismo volumen de líquido**. La pipeta A tiene una apreciación de 1 mL (sin decimales) y la medida del volumen se debe reportar: 4 mL ± 1 mL; no se puede expresar como 4,0 mL ya que la apreciación del instrumento no permite expresar la medida con decimales. La pipeta B tiene una apreciación de 0,1 mL y la medida del volumen es 4,0 ± 0,1 mL. La medida de la pipeta B no se puede expresar como 4 mL ya que se estaría infiriendo que tiene una apreciación de 1 mL, lo cual es incorrecto.



Pipeta A
Volumen: 4 mL ± 1 mL

Pipeta B
Volumen: 4,0 mL ± 0,1 mL

Figura 1 Medida de un mismo volumen en dos pipetas diferentes

LAS CIFRAS SIGNIFICATIVAS

Las cifras significativas de una medida indican, implícitamente, la incertidumbre o inexactitud de la medida sin necesidad de incluir el símbolo "±". El reporte debe contener un solo dígito incierto o inexacto: el último, que corresponde a la apreciación del instrumento.

***"Las cifras significativas** son los dígitos significativos en una cantidad medida o calculada"* (Chang, 2003) y se sobreentiende que el último dígito es incierto o inexacto. En el caso mostrado en la figura 1, con la pipeta A (**4 mL**) se está reportando **una sola cifra significativa**; con la pipeta B (**4,0 mL**) se están reportando **dos cifras significativas**.

REGLAS PARA UTILIZAR LAS CIFRAS SIGNIFICATIVAS.

1.- Todo dígito diferente de cero es una cifra significativa:

4 mL tiene **una** sola cifra significativa
4,0 mL tiene **dos** cifras significativas;
740 mL tiene **tres** cifras significativas

2.- Todo cero que se encuentre entre dos dígitos diferentes de cero, es una cifra significativa:

205 g tiene **tres** cifras significativas;
1023 mL tiene **cuatro** cifras significativas.

3.- Los ceros a la izquierda del primer dígito diferente de cero **NO SON cifras significativas:**

0,**205** kg tiene **tres** cifras significativas;
0,00**76** L tiene **dos** cifras significativas
0,0000**2104** km tiene **cuatro** cifras significativas;
0,0**1** cm^3 tiene **una** sola cifra significativa

Una forma sencilla de diferenciar cuales ceros son cifras significativas, es cambiar de notación decimal a notación científica ya que las cifras significativas se mantienen sin importar la notación.

Notación Decimal	Notación Científica	Cifras significativas
0,205	= $2{,}05 \times 10^{-1}$	tiene **tres** cifras significativas
0,0076	= $7{,}6 \times 10^{-3}$	tiene **dos** cifras significativas
0,00002004	= $2{,}004 \times 10^{-5}$	tiene **cuatro** cifras significativas
0,01	= 1×10^{-2}	tiene **una** sola cifra significativa

Las calculadoras científicas permiten realizar esta conversión fácilmente

4.- Todos los ceros a la derecha de una cifra diferente de cero son cifras significativas.

1,00 m tiene **tres** cifras significativas;
2,3400 L tiene **cinco** cifras significativas
5,40300 g tiene **seis** cifras significativas

5.- Para los números que no tienen decimales, los ceros a la derecha del último dígito diferente de cero, pueden o no ser cifras significativas, por eso es necesario especificarlo.

120 L	tiene **tres** cifras significativas;
200 g	tiene **tres** cifras significativas
25000 mL	tiene **cinco** cifras significativas si se midió con un instrumento cuya **apreciación es 1 mL**, pero sólo tendrá **tres** cifras significativas si la **apreciación es 100 mL**

Cuando se desee expresar una cantidad **sin que queden dudas**, es recomendable usar la notación científica:

120 L	con sólo **dos** cifras significativas se expresará $1{,}2 \times 10^2$ L
25000 mL	con **tres** cifras significativas se expresará $2{,}50 \times 10^4$ mL

6.- Cuando se resuelven problemas, las cifras significativas deberán indicarse en el enunciado. En caso de duda se recomienda al estudiante utilizar al menos tres cifras significativas en todos los cálculos.

7.- Cuando se resuelven problemas que implican datos experimentales, se deben tomar las cifras significativas que indique el instrumento de medida.

SEPARACION DE DECIMALES Y MILES

Para separar los enteros de los decimales, en inglés se usa el punto decimal, pero en español se usa una coma decimal*.*

Para separar el mil o millar, en inglés se usaba una coma, en español el "punto de mil". Para evitar confusiones, ninguno de los dos se utiliza en la actualidad; en su lugar se puede utilizar un pequeño espacio para separar. (IUPAC, 2000)

Ejemplo*: para escribir un millón: 1 000 000,00 o simplemente se escribe 1000000,00*

CIFRAS SIGNIFICATIVAS EN LOS CÁLCULOS

Las cantidades que se utilizan para realizar los cálculos tienen una incertidumbre absoluta (S) que estará indicada por las cifras significativas con las cuales se exprese y que dependerá del instrumento de medida utilizado. Esta incertidumbre debe transferirse al resultado, ya que no es posible obtener valores exactos a partir de medidas inexactas, o lo que es lo mismo, los resultados no pueden ser más exactos que los valores iniciales.

Operaciones de suma o resta: En estas operaciones, debe tomarse en cuenta la incertidumbre absoluta de cada medida (S); el resultado debe reportarse con la **mayor incertidumbre** posible, lo que equivale al **menor numero de cifras decimales**.

Ejemplo 1: Efectuar la siguiente operación y reportar el resultado con las cifras significativas adecuadas.

20,4 + 13,05 + 18

	Incertidumbre absoluta (S)	
20,4	± 0,1	⟵ un decimal
13,05	± 0,01	⟵ dos decimales
+ 18	± 1	⟵ cero decimales (menor número de decimales)
51,45		⟵ resultado matemático
51	± 1	⟵ Resultado con las cifras significativas correctas

Ejemplo 2: Efectuar la siguiente operación y reportar el resultado con las cifras significativas adecuadas.

0,205 + 3,27 + 1,0034

	Incertidumbre absoluta (S)	
0,205	± 0,001	⟵ tres decimales
3,27	± 0,01	⟵ dos decimales
+ 1,0034	± 0,0001	⟵ cuatro decimales
4,4784		⟵ resultado matemático
4,48	± 0,01	⟵ Resultado con las cifras significativas correctas

Se debe reportar con **dos decimales:** es decir se mantiene hasta el 7 y se eliminan los decimales a partir del tercero que es un 8 (mayor que 5), por lo cual el 7 del resultado se aproxima al número siguiente.

Ejemplo 3: Efectuar la siguiente operación y reportar el resultado con las cifras significativas adecuadas.

4,7965 — 3,84

	Incertidumbre absoluta (S)	
4,7965	± 0,0001	⟵ cuatro decimales
— 3,84	± 0,01	⟵ dos decimales (menor número de decimales)
0,9565		⟵ resultado matemático
0,96	± 0,01	⟵ Resultado con las cifras significativas correctas

<u>Operaciones de multiplicación o división</u>: En este tipo de operaciones se determina la incertidumbre relativa de cada término y se reporta con la **mayor incertidumbre relativa**

La incertidumbre relativa (reportada como porcentaje) se calcula de la siguiente forma:

$$\textit{Incertidumbre relativa} = \frac{\textit{Incertidumbre absoluta} \quad (S)}{\textit{cantidad}} \, x \, 100$$

En los casos en que la incertidumbre relativa sea muy pequeña, se puede reportar como partes por mil (‰) en lugar del porcentaje (%)

Ejemplo 4: Efectuar la operación matemática y reportar el resultado con las cifras significativas adecuadas.

$$\frac{43{,}5 \; x \; 2{,}003 \; x \; 1{,}0200}{77{,}5 \; x \; 2{,}0 \; x \; 80{,}0}$$

Se determina la incertidumbre relativa de cada valor o cantidad, a partir de la incertidumbre absoluta:

Valor	Incertidumbre absoluta (S)	Incertidumbre relativa (%)
43,5	$\pm 0{,}1$	$\frac{0{,}1}{43{,}5} \, x \, 100 = 0{,}23 \, \%$
2,003	$\pm 0{,}001$	$\frac{0{,}001}{2{,}003} \, x \, 100 = 0{,}050 \, \%$
1,0200	$\pm 0{,}0001$	$\frac{0{,}0001}{1{,}0200} \, x \, 100 = 0{,}0098 \, \%$
77,5	$\pm 0{,}1$	$\frac{0{,}1}{77{,}5} \, x \, 100 = 0{,}13 \, \%$
2,0	$\pm 0{,}1$	$\frac{0{,}1}{2{,}0} \, x \, 100 = 5 \, \%$
80,0	$\pm 0{,}1$	$\frac{0{,}1}{80{,}0} \, x \, 100 = 0{,}125 \, \%$

Mayor incertidumbre relativa, menor número de cifras significativas

Se efectúa la operación matemática:

$$\frac{43{,}5 \; x \; 2{,}003 \; x \; 1{,}0200}{77{,}5 \; x \; 2{,}0 \; x \; 80{,}0} = 0{,}007167186....$$

Para determinar las cifras significativas del resultado, se debe tomar la mayor incertidumbre relativa (5 %) y se determina la incertidumbre absoluta (S).

$$\textit{Incertidumbre absoluta} = \frac{\textit{Incertidumbre relativa x cantidad}}{100} = \frac{5 \; x \; 0{,}007167186}{100} = 0{,}000358$$

La incertidumbre absoluta del resultado se reporta con una sola cifra significativa: S_R **=** 0,0004

Se ajusta el número de cifras significativas a la incertidumbre absoluta calculada, es decir se debe reportar el resultado con cuatro decimales: 0,0072 que en este caso corresponde a dos cifras significativas. Si se prefiere se puede reportar en notación científica.

Resultado con las cifras correctas: $\boxed{0{,}0072 \quad ó \quad 7{,}2 \times 10^{-3}}$

Debido a lo engorroso que resulta el cálculo de las incertidumbres relativas en las operaciones matemáticas normales, se puede trabajar basándose solamente en el número de dígitos significativos directamente sin calcular las incertidumbres; esto proporciona un criterio rápido de cálculo de cifras significativas

Ejemplo 5: Efectuar la operación y reportar el resultado con las cifras significativas adecuadas.

$$\frac{0{,}03225 \ x\ (2{,}0783 \ x\ 10^{-4})\ x\ 1{,}0200}{0{,}70075\ x\ (2{,}01\ x\ 10^{6})}$$

Número de cifras significativas de cada valor:

0,03225	tiene **cuatro** cifras significativas
$2{,}0783 \times 10^{-4}$	tiene **cinco** cifras significativas
1,0200	tiene **cinco** cifras significativas
0,70075	tiene **cinco** cifras significativas
$2{,}01 \times 10^{6}$	tiene **tres** cifras significativas ⟵ menor número de cifras significativas

Se efectúa la operación matemática:

$$\frac{0{,}03225\ x\ \left(2{,}0783\ x\ 10^{-4}\right)\ x\ 1{,}0200}{0{,}70075\ x\ \left(2{,}01\ x\ 10^{6}\right)} = 4{,}853767...\ x\ 10^{-12}$$

Se ajusta el número de cifras significativas: el valor que tiene menos cifras significativas es $2{,}01 \times 10^{6}$ por lo tanto el resultado debe reportarse con tres cifras significativas:

Resultado con las cifras correctas: $\boxed{4{,}85\ x\ 10^{-12}}$

En este caso se recomienda utilizar notación científica por comodidad y mejor visualización del resultado, pues si se reporta en notación decimal, debería escribirse: 0,000 000 000 004 85

Cuando se realizan cálculos que incluyen pasos intermedios (el resultado de un cálculo se va a utilizar en otro paso del problema), es recomendable conservar un dígito adicional, para evitar los errores que puedan surgir por las aproximaciones intermedias y al final reportar con las cifras significativas correspondientes.

Ejemplo 6: Determine el promedio de los siguientes valores

11,45; 11,60; 12,06; 11,90 y 12,02

Operación matemática:

$$Promedio = \frac{11{,}45 + 11{,}60 + 12{,}06 + 11{,}90 + 12{,}02}{5}$$

Debido a que existen operaciones combinadas de suma y división, primero se evalúan las cifras significativas en la suma:

$11{,}45 + 11{,}60 + 12{,}06 + 11{,}90 + 12{,}02 = 59{,}03$ (se reporta con dos decimales)

Luego se evalúan las cifras en la división:

$$Promedio = \frac{59{,}03}{5} = 11{,}806$$

Se debe reportar el resultado con cuatro cifras significativas (cifras significativas del numerador) ya que el denominador es una cifra exacta, pues son cinco valores a los cuales se les calcula el promedio; el número 5 es exacto.

Resultado con las cifras significativas correctas: $\boxed{11{,}81}$

PROPAGACION DE LA INCERTIDUMBRE

Si se desea realizar un análisis aún más riguroso de las cifras significativas, es necesario tomar en cuenta la propagación de las incertidumbres de las medidas al realizar los cálculos matemáticos.

En operaciones de suma o resta: Si se realizan varias medidas (A, B y C) y con ellas se van a realizar operaciones de suma o resta, es necesario determinar la incertidumbre absoluta de cada medida, la cual se representa con la letra *S* (S_A, S_B ó S_C para cada medida A, B C). La incertidumbre absoluta del resultado se representa como S_R y **se reporta con una sola cifra significativa**

$$S_R = \sqrt{S_A{}^2 + S_B{}^2 + S_C{}^2}$$

Ejemplo 7: Aplique la propagación de incertidumbres al ejemplo 1, para la operación matemática de suma:
20,4 + 13,05 + 18

	Incertidumbre absoluta (S)
20,4	$S_A = \pm 0{,}1$

$$\begin{array}{rl} 13{,}05 & S_B = \pm 0{,}01 \\ +\ 18 & S_C = \pm 1 \\ \hline 51{,}45 & \end{array}$$

$$S_R = \sqrt{S_A^{\ 2} + S_B^{\ 2} + S_C^{\ 2}} = \sqrt{(0{,}1)^2 + (0{,}01)^2 + (1)^2} = 1{,}00$$

S_R se reporta con una sola cifra significativa S_R = 1
por lo tanto el resultado y su incertidumbre se reportan como: $\boxed{51 \pm 1}$

<u>En operaciones de multiplicación y división</u>: Para los cálculos que involucren operaciones de multiplicación y división, la incertidumbre absoluta del resultado S_R se calcula mediante la siguiente fórmula, donde R es el resultado numérico de la operación matemática:

$$\frac{S_R}{R} = \sqrt{\left(\frac{S_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{S_B}{B}\right)^2 + \left(\frac{S_C}{C}\right)^2}$$

Ejemplo 8: Aplique la propagación de incertidumbres al ejemplo 4, para la operación matemática

$$\frac{43{,}5 \ x\ 2{,}003 \ x\ 1{,}0200}{77{,}5 \ x\ 2{,}0 \ x\ 80{,}0} = 0{,}007167186....$$

Las incertidumbres absolutas se toman directamente del ejemplo 4:

Valor	**Incertidumbres absolutas (S)**	
43,5	S_A =	$\pm$ 0,1
2,003	S_B =	$\pm$ 0,001
1,0200	S_C =	$\pm$ 0,0001
77,5	S_D =	$\pm$ 0,1
2,0	S_E =	$\pm$ 0,1
80,0	S_F =	$\pm$ 0,1

Se sustituyen las incertidumbres absolutas en la ecuación:

$$\frac{S_R}{R} = \sqrt{\left(\frac{S_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{S_B}{B}\right)^2 + \left(\frac{S_C}{C}\right)^2 + \left(\frac{S_D}{D}\right)^2 + \left(\frac{S_E}{E}\right)^2 + \left(\frac{S_F}{F}\right)^2}$$

$$\frac{S_R}{0{,}007167186} = \sqrt{\left(\frac{0{,}1}{43{,}5}\right)^2 + \left(\frac{0{,}001}{2{,}003}\right)^2 + \left(\frac{0{,}0001}{1{,}0200}\right)^2 + \left(\frac{0{,}1}{77{,}5}\right)^2 + \left(\frac{0{,}1}{2{,}0}\right)^2 + \left(\frac{0{,}1}{80{,}0}\right)^2}$$

Y de la ecuación anterior se despeja el valor de S_R:

$$S_R = 0{,}007167186 \; x \; \sqrt{\left(\frac{0{,}1}{43{,}5}\right)^2 + \left(\frac{0{,}001}{2{,}003}\right)^2 + \left(\frac{0{,}0001}{1{,}0200}\right)^2 + \left(\frac{0{,}1}{77{,}5}\right)^2 + \left(\frac{0{,}1}{2{,}0}\right)^2 + \left(\frac{0{,}1}{80{,}0}\right)^2}$$

S_R = 0,0003658….
S_R se reporta con una sola cifra significativa: S_R = 0,0004

Por lo tanto el resultado y su incertidumbre se reportan como: $\boxed{0{,}0072 \pm 0{,}0004}$

La tabla 1 resume la propagación de incertidumbres para operaciones matemáticas comunes.

Tabla 1 Propagación de incertidumbres para operaciones matemáticas

Operación matemática	Incertidumbre del resultado (S_R)
R = A + B + C (suma o resta)	$S_R = \sqrt{S_A{}^2 + S_B{}^2 + S_C{}^2}$
R = A x B/C ó R = A / B x C (multiplicación y división combinados)	$\frac{S_R}{R} = \sqrt{\left(\frac{S_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{S_B}{B}\right)^2 + \left(\frac{S_C}{C}\right)^2}$
R = *k* A (siendo *k* una constante)	$S_R = k \; x \; S_A$
R = ln A (logaritmo natural)	$S_R = \frac{S_A}{A}$
R = log A (logaritmo decimal)	$S_R = 0{,}4343 \; x \; \frac{S_A}{A}$
R = e^A	$\frac{S_R}{R} = S_A$
R = 10^A	$\frac{S_R}{R} = 2{,}303 \; S_A$
R = A^k	$\frac{S_R}{R} = \left[k \; x \; \frac{S_A}{A}\right]$

Fuente: Harvey, 2002

SISTEMA INTERNACIONAL DE UNIDADES (SI)

El sistema métrico decimal y el sistema inglés eran los dos sistemas de unidades tradicionalmente más utilizados. Actualmente en el mundo científico las medidas se expresan en las unidades del Sistema Internacional de Unidades. Su abreviatura SI se deriva del nombre francés: *Le Système International d'Unites.* Este sistema fue propuesto en 1960 por el Comité Internacional de Pesos y Medidas, la autoridad internacional en unidades, con la finalidad de unificar criterios internacionalmente y asegurar claridad y precisión al utilizar símbolos por parte de científicos de diferentes países. El primer "Manual de Símbolos y Terminología para Cantidades y Unidades Físico-Químicas" fue publicado en 1969. (Mills, Cvitas, Homann, Kallay y Kuchitsu, 1993)

Venezuela adoptó el Sistema Internacional como sistema legal de medidas en 1964, según consta en la Gaceta Oficial N° 27919 del 25 de diciembre de 1964 y las unidades de medida se publicaron en la Gaceta Oficial N° 2823 Extraordinaria del 14 de julio de 1981.

Son siete las unidades básicas del SI, las cuales se presentan en la tabla 2.

Tabla 2 Unidades básicas del SI

Cantidad fundamental	Símbolo que representa la cantidad física	Nombre de la unidad	Símbolo de la unidad
Longitud	*l (longitud)*	metro	m
Masa	*m*	kilogramo	kg
Tiempo	*t*	segundo	s
Temperatura	*T*	Kelvin	K
Corriente eléctrica	*I (Intensidad)*	Ampere	A
Cantidad de sustancia	*n*	mol	mol
Intensidad luminosa	I_v	candela	cd

Fuente IUPAC 2000

Los símbolos de las unidades ***nunca se escriben en plural*** *y nunca se escribe un punto a continuación de la unidad.*
Si la longitud medida corresponde a cinco metros ***no se escribe 5*** *mts tampoco 5 mt ni tampoco 5 ms.* ***La forma correcta*** *es:* ***5 m***

En el caso de unidades de masa el kilogramo es la unidad básica del SI es ***el gramo*** *es un submúltiplo de la unidad básica y* ***su símbolo es g*** *no se escribe gr ni grs.*

Existen unidades que se derivan de las unidades básicas y otras unidades que se utilizan en Química (ver tablas 3 y 4). Los múltiplos y submúltiplos se expresan con los prefijos de la tabla 5.

Tabla 3 Algunas unidades SI derivadas

Cantidad física	Unidad SI	Símbolo de la unidad SI
Área o superficie	Metro cuadrado	m^2
Volumen	Metro cúbico	m^3
Volumen	Litro	L
Velocidad	Metro por segundo	m/s
Aceleración	Metro por segundo cuadrado	m/s^2

Fuente: IUPAC 2000

Tabla 4 Unidades para expresar cantidades en Química

Cantidad física	Símbolo que representa la cantidad física	Unidad SI	Símbolo de la unidad SI
Cantidad de sustancia	n	mol	mol
Masa molar	M	g por mol	g/mol
Concentración de cantidad de sustancia	Se puede representar con **c** (minúscula) o con la fórmula química entre corchetes: **[ ]**	mol por decímetro cúbico mol por litro	mol / dm^3 mol / L
Acidez de una solución: pH	pH = − log [H$^+$]	Adimensional	

Fuente: IUPAC 2000

Tabla 5 Prefijos utilizados en las unidades básicas el SI

Submúltiplos			Múltiplos		
Prefijo	**Símbolo**	**Significado**	**Prefijo**	**Símbolo**	**Significado**
deci	d	10^{-1}	deca	da	10
centi	c	10^{-2}	hecto	h	10^{2}
mili	m	10^{-3}	kilo	k	10^{3}
micro	μ	10^{-6}	mega	M	10^{6}
nano	n	10^{-9}	giga	G	10^{9}
pico	p	10^{-12}	tera	T	10^{12}
femto	f	10^{-15}	peta	P	10^{15}
atto	a	10^{-18}	exa	E	10^{18}
zepto	z	10^{-21}	zeta	Z	10^{21}
yocto	y	10^{-24}	yotta	Y	10^{24}

Fuente: IUPAC 2000

*Según el SI, para los símbolos de los prefijos se usan letras minúsculas excepto en los múltiplos iguales o mayores a 10^6. Así el prefijo para **kilo** es una letra **k** minúscula. (Ejemplo **km** o **kg**)*

*Los nombres y símbolos de los múltiplos y submúltiplos decimales de **la unidad de masa** se construyen añadiendo el prefijo apropiado a la palabra gramo y al símbolo **g** aunque la unidad básica sea el kilogramo.*

La tabla 6 presenta unidades que no pertenecen al SI, que se utilizan frecuentemente, compitiendo en muchos casos con las unidades establecidas por el SI.

Tabla 6 Unidades especiales que no pertenecen al SI

Cantidad física	Nombre de la unidad	Símbolo de la unidad	Definición de la unidad
Longitud	angström	Å	1 Å = 10^{-10} m
Volumen	Litro	L, l	1 L = 10^{-3} m^3 1 L = 1 dm^3
Masa	tonelada	t	1 t = 10^3 kg
Presión	bar	bar	1 bar = 10^5 Pa
Presión	atmósferas	atm	1 atm = 101325 Pa
Presión	torr (mmHg)	torr	1 torr = 133,322 Pa

Fuente: IUPAC 2000

En el Sistema Internacional de Unidades la unidad de volumen es el m^3 (metro cúbico). Sin embargo el litro es una de las unidades de volumen más comunes y, en el caso de Venezuela, está incluida como una de las unidades oficiales (Gaceta Oficial N° 2823 Extraordinaria del 14 de julio de 1981).

En los laboratorios de Química se utilizan volúmenes pequeños, para lo cual la unidad de volumen adecuada es el decímetro cúbico (1 dm^3 = 1 L) o el centímetro cúbico (1 cm^3 = 1 mL).

Es incorrecto *escribir centímetro cúbico como cc.*

En Química Analítica las unidades litro (L) y mililitro (mL) se usan frecuentemente. Ambas se escriben con L mayúscula para evitar confusiones de la letra minúscula (l) con el número uno (1).

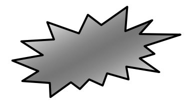
No es correcto *escribir la unidad litro como lt ó lts*

.

EVALUACIÓN DE LOS DATOS ANALITICOS

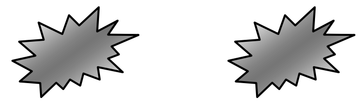
El análisis cuantitativo es un proceso que requiere ser repetido **al menos** con tres porciones de la misma muestra. Los resultados obtenidos para cada porción analizada rara vez son numéricamente idénticos y no tiene sentido reportar más de un resultado. Por ello es necesario realizar un cuidadoso estudio de los valores obtenidos, a fin de **reportar correctamente un solo valor** que represente el resultado del análisis.

Si se analiza una sola porción de muestra, el resultado obtenido estará sujeto a errores que pueden pasar desapercibidos y no se tendrá certeza de que el resultado es el correcto.



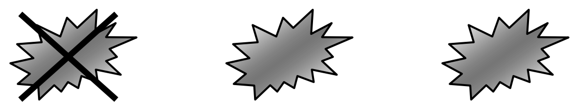
R = Valor real = ¿?

Si se analizan sólo dos porciones de muestra y los resultados obtenidos son diferentes, no se sabrá cual de los dos valores es el real.



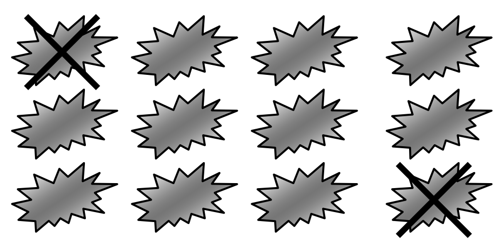
Si $R_1 \neq R_2$
Cual es el valor real = ¿?

Una tercera porción de muestra que se analice podrá ayudar a determinar cual de los dos resultados anteriores puede estar más cercano al valor real.



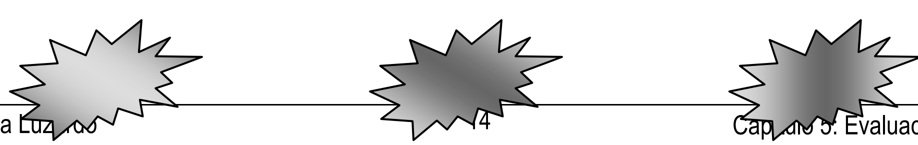
Si $R_1 \neq R_2$ y R_2 se acerca a R_3
R_2 y R_3 Se acercan al valor real

Un análisis muy riguroso podrá diseñarse con doce porciones de la misma muestra, a fin de eliminar los dos valores extremos (el menor y el mayor de todos) y determinar el resultado con los diez valores restantes.



Se descartan el menor valor de todos y el mayor valor de todos. El promedio de los restantes se acercará al valor real.

Si se analizan tres porciones de muestra y los resultados obtenidos están muy alejados entre si, es necesario revisar cuidadosamente el procedimiento que se está utilizando y será necesario REPETIR el análisis de otras tres porciones, desde el comienzo, incluyendo la toma de las muestras.



$\neq$ $\neq$

Si $R_1 \neq R_2 \neq R_3$ es mejor repetir el análisis desde el principio

EXACTITUD Y PRECISION

Cuando se analizan los datos obtenidos en un análisis es importante tomar en cuenta la exactitud y la precisión de los valores obtenidos experimentalmente.

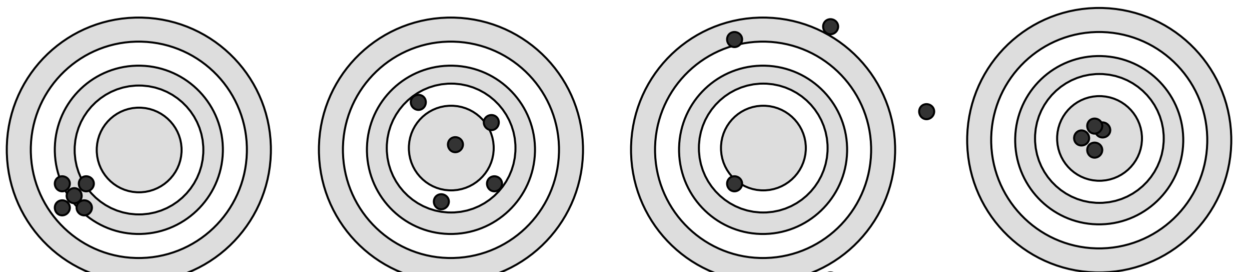
Se denomina **exactitud** la cercanía de un resultado al valor considerado como verdadero. Una medida será más exacta mientras más cerca del valor verdadero se encuentre. Para determinar la exactitud de un resultado es necesario conocer previamente el valor verdadero (valor real) de la medida.

Se denomina **precisión de un grupo de medidas** a la dispersión o separación de las mismas. Un grupo de medidas tendrá mayor precisión cuanto más cercanas se encuentren unas de otras. Se puede determinar la precisión sin necesidad de conocer el valor verdadero o real.

La exactitud y la precisión no son dependientes entre sí: ***puede existir precisión sin exactitud y viceversa****.*

Para comprender mejor estos términos, se utilizará como ejemplo una "diana" de tiro al blanco. El valor considerado como valor real o valor verdadero es el centro de la diana y los puntos corresponden a los lanzamientos realizados que equivaldrían a los resultados de los análisis.

Suponga que cuatro personas están practicando el "tiro al blanco" y que la figura 2 representa los resultados obtenidos por cada uno.



Precisos pero no exactos (cercanos entre sí, pero desviados del centro)	**Exactos** pero no precisos (cercanos al centro pero alejados entre sí)	Ni precisos ni exactos	**Precisos** y **exactos** (cercanos entre sí y todos cerca del centro)

Figura 2 Exactitud y precisión.

ERROR Y DESVIACION

Con el ejemplo de la diana se puede visualizar la diferencia entre precisión y exactitud. Pero ¿Cómo pueden determinarse en un análisis? Para ello es necesario introducir dos términos: error y desviación.

ERROR: Según el Diccionario de la Real Academia Española (DRAE. 2001), el error es una equivocación. Cuando se habla de error en el resultado de un análisis indica que hay una equivocación, que el resultado no es el correcto.

En la Química Analítica el error permite medir el grado en que un resultado está alejado del valor que se considera correcto, del valor verdadero. Permite medir el grado de exactitud de una o de varias medidas.

Durante el desarrollo de un análisis están presentes factores que pueden ocasionar errores, lo cual se traduce en resultados equivocados. Pueden influir los instrumentos utilizados, los equipos, el método utilizado y el propio analista. Estos errores se denominan sistemáticos.

Errores de instrumento: se atribuyen a material de vidrio descalibrado por calentamiento o por uso de soluciones que reaccionan con el vidrio como el acido fluorhídrico (HF). Se pueden minimizar si se calibran los instrumentos de vidrio.

Errores de equipos electrónicos: se presentan cuando se utilizan baterías gastadas, cuando ocurren variaciones de la corriente eléctrica, por cambios de temperatura (potenciómetro calibrado a otra temperatura) o cuando no se realizan calibraciones frecuentes. Se minimizan mediante un mantenimiento constante de los equipos y realizando calibraciones periódicas.

Errores del método: ocurren cuando se llevan a cabo reacciones muy lentas o que no llegan a completarse, o se utilizan reactivos inestables, o la muestra puede volatilizarse, o se cometen errores en la apreciación del punto final en una titulación, entre otros. Estos errores se pueden reducir mediante análisis de muestras estándares de referencia, utilizando otro método independiente y confiable, realizando análisis en blanco, entre otros.

Errores personales: se refieren a las fallas de los analistas como es el caso de realizar lecturas erróneas en instrumentos de medición o prejuicio o predisposición a obtener un determinado resultado. La mejor forma de minimizar estos errores es siendo cuidadosos y disciplinados a fin de obtener experiencia en el análisis.

Los errores sistemáticos pueden ser constantes o proporcionales. Los errores constantes se pueden detectar si se analizan varias muestras de diferente tamaño. A medida que la muestra es mayor, el error del resultado se hace más pequeño. Los errores proporcionales no dependen del tamaño de la muestra y son más difíciles de detectar; se pueden realizar ensayos con otros métodos o con una muestra de concentración previamente conocida (muestra estándar o patrón)

Existen errores aleatorios sobre los cuales no se tiene ningún control. Estos errores se presentan algunas veces y otras no. En estos casos es necesario prestar mucha atención al realizar el análisis para detectar la causa del error.

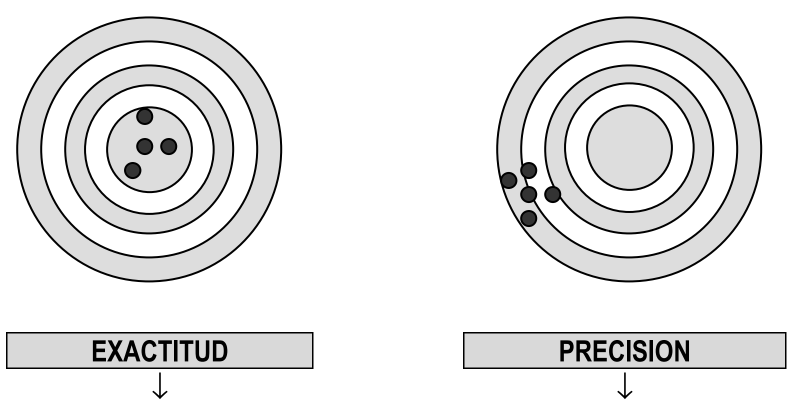
DESVIACION: es sinónimo de separación. Desde el punto de vista estadístico, la desviación es "*la diferencia algebraica entre dos valores"* (Larousse, 1990)

En Química Analítica, la desviación se refiere a la separación entre los resultados de un análisis, o lo que se conoce como la dispersión de los resultados. La desviación indica el grado de dispersión de un grupo de medidas.

Matemáticamente el error y la desviación se pueden expresar en forma absoluta o relativa (en porcentaje generalmente).

El error por exceso tiene un signo positivo el error por defecto tiene un signo negativo.
La desviación siempre tiene un signo positivo.

La figura 3 resume la información relacionada con exactitud y precisión, lo cual permite comparar estos dos conceptos.



Cerca del centro	Cercanos entre sí
↓	↓
Tiene relación con el valor verdadero	Tiene relación con la dispersión o reproducibilidad de los resultados
↓	↓
Se evalúa con el error	Se evalúa con la desviación
↓	↓
El error puede ser: Absoluto o relativo	La desviación puede ser: Absoluta, relativa o estándar
↓	↓
El error puede ser positivo o negativo (por exceso o por defecto)	La desviación siempre es positiva

Figura 3 Comparación entre exactitud y precisión.

Para aumentar la exactitud de un análisis es preciso disminuir los errores. Para ello se pueden realizar determinaciones en blanco o determinaciones con patrones certificados.

Determinaciones en blanco: se realiza un análisis **sin la muestra**, en forma paralela al análisis de la muestra, es decir, se le añaden todos los reactivos igual que a la muestra. Al final, se resta el resultado arrojado por el blanco al valor obtenido con la muestra. Esto se hace para disminuir el efecto de los reactivos sobre el resultado obtenido (efecto de matriz).

Determinaciones control con patrones certificados: se analiza una muestra de concentración conocida a fin de evaluar la exactitud de un determinado método de análisis. Este tipo de muestras están certificadas por organismos internacionales como el *National Institute of Standards and Technology (NIST)*

TRATAMIENTO MATEMATICO DE LOS DATOS

Cuando se analiza una muestra, se obtiene una serie de valores que deben ser estudiados y sometidos a un tratamiento matemático, a fin de reportar un **único resultado**.

Ejemplo 9: Se desea determinar el contenido de paracetamol (un analgésico) en una tableta, para lo cual se toman diez tabletas y se analizan en el laboratorio. El fabricante reporta que ***cada tableta contiene 250,0 mg de paracetamol.*** Del análisis se obtuvieron los siguientes resultados:

Nº de la muestra	Contenido de paracetamol (mg)	Nº de la muestra	Contenido de paracetamol (mg)
1	224,3	6	261,7
2	240,4	7	229,4
3	246,3	8	255,5
4	239,4	9	235,5

5	253,1	10	249,7

¿Cuál es el valor que representa el contenido de paracetamol en las tabletas?

Se puede representar el resultado utilizando la media, la mediana, o la moda.

Media: es el promedio matemático de los valores. Se representa con el símbolo: $\overline{X}$

$$\overline{X} = \frac{224{,}3 + 240{,}4 + 246{,}3 + 239{,}4 + 253{,}1 + 261{,}7 + 229{,}4 + 255{,}5 + 235{,}5 + 249{,}7}{10} = 243{,}5$$

Mediana: se ordenan los valores en forma creciente y la mediana será el valor central. Si el número de muestras es par, la mediana se calcula con el promedio de los dos valores centrales. Se representa X_{med}

Nº de la Muestra	mg de paracetamol	
1	224,3	
7	229,4	
9	235,5	
4	239,4	
2	240,4	← Valores centrales
3	246,3	←
10	249,7	
5	253,1	
8	255,5	
6	261,7	

$$X_{med} = \frac{240{,}4 + 246{,}3}{2} = 243{,}35 \mapsto 243{,}4$$

Moda: es el valor que se repite más veces en una serie. Esto se aplica para series muy grandes. En Química Analítica pocas veces se reporta utilizando la moda; en el ejemplo 9 no hay ningún valor que se repita.

Al reportar un resultado se debe indicar la dispersión de las medidas, por tanto con solo reportar la media o la mediana no es suficiente. Para ello se debe calcular la desviación.

Desviación absoluta: es la diferencia (en valor absoluto) de cada valor con respecto a la media.

Desviación media: es el promedio de las desviaciones absolutas.

Muestra	mg de paracetamol (X_i)	Desviación absoluta $\lvert X_i$ - media$\rvert$
1	224,3	19,2
7	229,4	14,1
9	235,5	8,1
4	239,4	4,1
2	240,4	3,1
3	246,3	2,8
10	249,7	6,2
5	253,1	9,6
8	255,5	12,0
6	261,7	18,2
Media	243,5	
Mediana	243,4	
Desviación media		9,7

$$Desviacion\ absoluta = \left| X - \overline{X} \right|$$

$$Desviacion\ \ media = \frac{\sum_{1}^{i} \left| X_i - \overline{X} \right|}{i}$$

$$Dmedia = \frac{19{,}2 + 14{,}1 + 8{,}1 + 4{,}1 + 3{,}1 + 2{,}8 + 6{,}2 + 9{,}6 + 12{,}0 + 18{,}2}{10}$$

$$Desviacion\ media = 9{,}73... \mapsto\ 9{,}7$$

<u>Desviación estándar:</u> representa la dispersión de las medidas individuales con respecto a la media y se utiliza en Química Analítica para reportar el resultado de un grupo de datos entre tres y veinte. La desviación estándar y la media tienen las mismas unidades.

$$Desviación\ estándar \quad = \quad s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (X_i - \overline{X})^2}{n - 1}}$$

Para grupos mayores de veinte datos, se usa ***n*** en lugar de **(*n* — *1*)**. Algunas calculadoras científicas utilizan **n** o **n-1** como formula predeterminada, sin tomar en cuenta el numero de valores utilizados; por ello es recomendable consultar el manual de cada calculadora antes de utilizar esa función.

Se puede reportar la desviación estándar relativa a la media. Este valor no tiene unidades:

$$Desviación\ estándar\ relativa \ = \ s_R = \frac{s}{\overline{X}} = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (X_i - \overline{X})^2}{n - 1}}}{\overline{X}}$$

Muestra	mg de paracetamol (X)	Desviación absoluta $\lvert X - media \rvert$	Cuadrado de las desviaciones absolutas $(X - media)^2$
1	224,3	19,2	368,6
7	229,4	14,1	198,8
9	235,5	8,1	65,6
4	239,4	4,1	16,8
2	240,4	3,1	9,6
3	246,3	2,8	7,8
10	249,7	6,2	38,4
5	253,1	9,6	92,2
8	255,5	12,0	144,0
6	261,7	18,2	331,2
Media	243,5		
Desviación media		9,7	
Suma de los cuadrados de las desviaciones			1273,2

$$s = \sqrt{\frac{1273,2}{10-1}} = 11,893789..... \mapsto 11,9$$

$$s_R = \frac{11,9}{243,5} = 0,048845... \mapsto 0,0488$$

CIFRAS SIGNIFICATIVAS DEL RESULTADO Y DE LA DESVIACION ESTANDAR.

Las cifras significativas de la desviación estándar dependerán directamente de la incertidumbre de la media. La desviación estándar se reporta con el mismo número de decimales de la media

En el caso de la determinación del contenido de paracetamol en las tabletas, la media se debe reportar con cuatro cifras significativas, ya que todos los datos tienen cuatro cifras significativas (un solo decimal). La desviación estándar (absoluta) debe reportarse con igual número de decimales que la media: un solo decimal.

El resultado del análisis de las tabletas de paracetamol del ejemplo 9 se reportará:

243,5 ± 11,9 mg de paracetamol/tableta

Otra medida de dispersión es la **varianza**, la cual se calcula elevando al cuadrado la desviación estándar ($\boldsymbol{s^2}$). En esta caso la varianza es = $(11,9)^2$ = 141,6

Para calcular el error es necesario conocer el valor real o valor verdadero. En el ejemplo 9 el fabricante reporta que ***cada tableta contiene 250,0 mg de paracetamol.***

Error absoluto (E): es la diferencia entre la media y el valor considerado como verdadero o valor real. El error se reporta con signo positivo (error por exceso) o con signo negativo (error por defecto)

$$Error\ absoluto = E = \overline{X} - valor\ verdadero$$

Error relativo (E_r): se relaciona con el valor verdadero y se reporta como porcentaje.

$$Error\ relativo\ =\ E_r = \frac{\overline{X} - valor\ verdadero}{valor\ verdadero}\ x\ 100$$

Para el ejemplo 9 el error será:

$$Error\ absoluto\ =\ E\ =\ \overline{X} - valor\ verdadero = 243{,}5 - 250{,}0 = -\ 6{,}5$$

$$Error\ relativo\ =\ E_r = \frac{\overline{X} - valor\ verdadero}{valor\ verdadero}\ x\ 100 = \frac{-\ 6{,}5}{250{,}0}\ x\ 100 = -\ 2{,}6\%$$

El signo negativo indica un error por defecto, el valor reportado es menor que el valor considerado como verdadero.

INTERVALOS DE CONFIANZA

También conocidos como límites de confianza, es el intervalo de valores alrededor de la media, dentro del cual es probable que se encuentre el valor verdadero. La expresión general para los límites de confianza (LC) es la siguiente:

$$LC = \overline{X} \pm z\ s$$

Donde ***s*** es la desviación estándar y ***z*** se obtiene de la tabla 7

Tabla 7 Valores de *z* para varios Niveles de Confianza

Nivel de Confianza (%)	Valor de ***z***
50	0,67
68	1,00
80	1,29
90	1,64
95	1,96
95,4	2,00
99	2,58
99,7	3,00
99,9	3,29

Fuente: Skoog, West, Holler y Crouch, 2001

Ejemplo 10: Determine el intervalo de confianza para el resultado (media) del ejemplo 9, utilizando un nivel de confianza del 90%

El resultado del ejemplo 9 se reportó como **243,5 ± 11,9 mg de paracetamol/tableta**, con la media (243,5 mg) y la desviación estándar absoluta (11,9 mg).

De la tabla 7 se obtiene el valor de ***z*** = 1,64 para un 90% de confianza y se calcula ***LC*** (límites de confianza)

$$LC = \overline{X} \pm z\ s = 243{,}5 \pm (1{,}64)\ x\ 11{,}9 = 243{,}5 \pm 19{,}5$$

Por tanto el intervalo de confianza es: (224,0 — 263,0) mg de paracetamol / tableta.

El valor considerado como verdadero es 250,0 mg/tableta (reportado por el fabricante), se encuentra **dentro** del intervalo de confianza para un nivel de confianza del 90%.

CRITERIO DE RECHAZO DE RESULTADOS

Cuando se realizan varias determinaciones, pueden obtenerse valores aparentemente alejados de la tendencia central, a pesar de haber realizado las determinaciones en forma cuidadosa. En esos casos es necesario aplicar criterios de rechazo, como el ***ensayo Q***.

Ensayo *Q* : se denomina ***test de la Q de Dixon*** y consiste en comparar el dato dudoso con el valor más próximo. Para ello deben ordenarse los valores a fin de que el valor dudoso se ubique en uno de los extremos y se calcula el valor de Q_{exp} por la fórmula:

$$Q_{exp} = \frac{|\ valor\ dudoso - valor\ vecino\ |}{mayor\ \ valor - menor\ valor}$$

En el denominador se incluye el valor dudoso. El valor de Q_{exp} se compara con el $Q_{crítico}$ de la tabla 7. Si el Q_{exp} es mayor que el $Q_{crítico}$, el valor dudoso se puede descartar con el nivel de confianza indicado en la tabla 8. Si el Q_{exp} es menor que el $Q_{crítico}$, **el valor dudoso no se puede descartar** y debe incluirse en el cálculo.

Antes de aplicar un criterio para rechazar resultados, es conveniente revisar el cuaderno de notas del laboratorio. Si se cometió algún error durante el análisis o hay alguna anotación indicando una variación en una de las muestras, es recomendable eliminar este valor sin necesidad de aplicar criterios estadísticos.

Tabla 8 Valores Críticos para el Cociente de Rechazo *Q*

$$Q\ calculado = Q_{exp} = \frac{|\ X\ dudoso - X\ cercano\ |}{Rango\ de\ valores} = \frac{|\ X\ dudoso - X\ cercano\ |}{|\ X\ mayor - X\ menor\ |}$$

Nota: en el rango de valores se incluye el valor dudoso

Número de determinaciones	Q crítico (se rechaza el valor dudoso si Q exp > Q crítico)		
	90% de confianza	95% de confianza	99% de confianza
3	0,941	0,970	0,994
4	0,765	0,829	0,926
5	0,642	0,710	0,821
6	0,560	0,625	0,740
7	0,507	0,568	0,680
8	0,468	0,526	0,634
9	0,437	0,493	0,598
10	0,412	0,466	0,568

Fuente: Skoog, West, Holler y Crouch, 2001

.

Ejemplo 11: para determinar el contenido de cloruro de sodio (sal) en un alimento, se tomaron diez muestras del alimento. Los resultados obtenidos fueron:

Nº de la muestra	Contenido de NaCl (%)	Nº de la muestra	Contenido de NaCl (%)
1	0,252	6	0,246
2	0,246	7	0,252
3	0,252	8	0,270
4	0,272	9	0,230
5	0,250	10	0,260

a) Determine: media, mediana, moda, desviación media absoluta y desviación estándar.
b) Reporte el resultado con las cifras significativas adecuadas.
c) Determine el intervalo de confianza para un nivel de confianza de 95 %.
d) Utilice el ensayo Q para decidir si puede rechazar algún valor para un nivel de confianza del 95 %.

El primer paso es ordenar los valores y ubicarlos en una tabla para responder las preguntas a y b:

a) Determinar: media, mediana, moda, desviación media absoluta y desviación estándar

	(X_i)	Desviación absoluta $\lvert X_i - media \rvert$	Cuadrado de las desviaciones absolutas $(X - media)^2$
	0,230	0,023	0,000529
	0,246	0,007	0,000049
	0,246	0,007	0,000049
	0,250	0,003	0,000009
Valores →	0,252	0,001	0,000001
centrales →	0,252	0,001	0,000001
	0,252	0,001	0,000001
	0,260	0,007	0,000049
	0,270	0,017	0,000289
	0,272	0,019	0,000361
Media	**0,253**		
Mediana	**0,252**		
Desviación media absoluta		**0,009**	
	Suma de los cuadrados de las desviaciones		0,001338

Moda = 0,252 ya que es el valor que se repite más veces.

La desviación media absoluta se reporta con el número de decimales de la media.

Desviación media absoluta = 0,009

Para calcular la desviación estándar se utiliza la formula: $s = \sqrt{\dfrac{\sum_{i=1}^{n} (X_i - \overline{X})^2}{n-1}}$

$$\text{Por tanto} \quad s = \sqrt{\frac{0{,}001338}{10-1}} = 0{,}011567..... \mapsto 0{,}012$$

La desviación estándar se reporta con tres decimales igual que la media.

b) El resultado a reportar es **(0,253 ± 0,012) % de NaCl**

c) Determine el intervalo de confianza para un nivel de confianza de 95 %.

De la tabla 7 se obtiene el valor de ***z*** = 1,96 para un 95% de confianza. Se calcula ***LC*** (límites de confianza)

$$LC = \overline{X} \pm z\, s = 0{,}253 \pm (1{,}96)\ x\ 0{,}012 = 0{,}253 \pm 0{,}02352$$

Por tanto el **intervalo de confianza** es: **0,253 ± 0,024** o expresado de otra forma: **0,229 — 0,277**

d) Utilice el ensayo *Q* para decidir si puede rechazar algún valor para un nivel de confianza del 95 %.

El valor más alejado es el menor de todos: 0,230, es el que tiene la mayor desviación absoluta (0,023). Por tanto se aplica el ensayo *Q* a este valor. Para ello se calcula el *Q exp* :

$$Q_{\text{exp}} = \frac{|valor\ dudoso - valor\ vecino|}{mayor\ \ valor - menor\ valor} = \frac{|0{,}230 - 0{,}246|}{0{,}272 - 0{,}230} = 0{,}381$$

De la tabla 8 se obtiene el *Q* crítico = 0,486 para un nivel de confianza de 95% y 10 determinaciones.

Q exp = 0,381 < *Q crítico* = 0,466

Ya que *Q exp* es menor que *Q crítico*, el valor **se conserva** no se puede rechazar.

PROBLEMAS PROPUESTOS

1) Determine el valor numérico de la operación matemática que se presenta a continuación.
Realice el cálculo riguroso de cifras significativas para expresar el resultado:

$$A = \frac{(29{,}67 - 0{,}851)\ \ x\ \ (1{,}03\ x\ 10^{-3})}{(6{,}360 + 48{,}3)\ x\ (1{,}27\ x\ 10^{-5} + 2{,}53\ x\ 10^{-3})}$$

2) Los siguientes valores corresponden a un análisis de 10 tabletas de vitamina C. Cada uno refleja el contenido de la vitamina en una tableta, expresado en gramos. Determine la media de los valores y aplique la propagación de incertidumbres en el cálculo del resultado.

0,252	0,246	0,252	0,272	0,250
0,246	0,252	0,270	0,230	0,260

3) En algunas ocasiones las industrias requieren los servicios de laboratorios de análisis, que sean externos a la empresa. Para ello es necesario evaluar cada laboratorio.
Una determinada empresa prepara una muestra que contiene 34,50 g de ácido málico (el ácido que contienen los caramelos extra ácidos) por cada 250,0 g de muestra. Esa muestra se divide en tres partes iguales, se envía una parte al laboratorio A, otra al laboratorio B y una tercera se guarda como “testigo” en el laboratorio de la empresa. Los análisis realizados por cada laboratorio se presentan en la tabla siguiente:

	Laboratorio A % de ácido málico	Laboratorio B % de ácido málico
Determinación 1	13,25	13,90
Determinación 2	13,35	13,99
Determinación 3	13,31	13,80
Determinación 4	13,29	13,75
Determinación 5	13,30	14,00

a) ¿Qué resultado reportó cada laboratorio? (utilice la desviación estándar al expresar los resultados)
b) ¿Cuál de los dos laboratorios reportó con mayor precisión?
c) ¿Cuál de los dos laboratorios reportó con mayor exactitud?
d) ¿Cuál de los dos laboratorios considera usted que reportó el resultado más confiable?

JUSTIFIQUE SUS RESPUESTAS.

4) Los análisis del contenido de plomo de una misma muestra, realizados por dos laboratorios, se presentan en la tabla siguiente:

	Laboratorio A % de plomo	Laboratorio B % de plomo
Determinación 1	0,1006	0,1100
Determinación 2	0,0991	0,1008
Determinación 3	0,1010	0,1101
Determinación 4	0,0997	0,0998
Determinación 5	0,0999	0,1010
Determinación 6	0,1004	0,0990
Determinación 7	0,1002	

Para cada laboratorio determine:

a) Media, Mediana, Desviación media absoluta, Desviación media relativa y Desviación estándar
b) ¿Qué resultado reportó cada laboratorio?
c) ¿En cuál laboratorio tendría usted más confianza? Justifique su respuesta.
d) Si el valor real fuese 0,1000, determine error absoluto y relativo de cada laboratorio.

5) En un laboratorio se determina la humedad de las muestras mediante un método que ha resultado confiable durante varios años. Sin embargo el tiempo empleado en el análisis es muy largo (aproximadamente cinco horas), por lo cual se desea sustituirlo por un método que permita obtener resultados en menor tiempo.

Para comparar los métodos se toma una **muestra pura** de sulfato cúprico penta hidratado ($CuSO_4$ **.** $5\ H_2O$) y se determina el contenido de agua por el método tradicional (método 1) y por un método que utiliza un sofisticado equipo, pero cuyo resultado se obtiene en 20 minutos (método 2). Los resultados, expresados como % de agua de las muestras, son los siguientes:

	Método 1	Método 2
Determinación 1	31,00	32,15
Determinación 2	32,00	31,99

Determinación 3	31,55	32,25
Determinación 4	32,10	31,80
Determinación 5	31,96	31,99

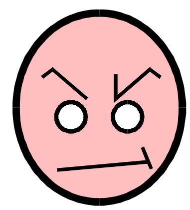
Para cada método determine:

a) Media, mediana, Desviación media absoluta y relativa, Desviación estándar, Error absoluto y relativo (%)

b) Reporte el resultado obtenido con cada uno de los métodos.

c) Compare ambos métodos y tome una decisión con respecto a si va a seguir utilizando el método 1 o va a recomendar que se adquiera el nuevo equipo para utilizar el método 2. Justifique su respuesta ante su supervisor inmediato.

6) El jefe de un laboratorio analítico ha recibido algunas quejas respecto a los resultados que reportan sus analistas. Algunos clientes han indicado que los reportes no concuerdan con la realidad. A fin de evaluar el desempeño de dos de sus analistas, decide entregar a cada uno la misma muestra haciéndoles creer que son muestras diferentes. Además envía una muestra similar a otro laboratorio (Laboratorio de referencia). Los reportes de los analistas, expresados como % de pureza de las muestras, son los siguientes:



	Laboratorio B Analista 1	Laboratorio B Analista 2
Determinación 1	23,98	22,75
Determinación 2	22,79	22,99
Determinación 3	22,55	23,25
Determinación 4	23,00	22,80
Determinación 5	23,96	22,99
Determinación 6	22,22	23,10
Determinación 7	22,59	23,09

El laboratorio externo reporta 22,000 % de pureza de la muestra con una desviación estándar de 0,012 %
Para cada analista determine:

a) Media y mediana
b) Desviación media absoluta y relativa
c) Desviación estándar
d) ¿Qué resultado reportó cada analista?
e) ¿En cuál analista tendría usted más confianza? Justifique su respuesta.
f) ¿Qué puede usted concluir respecto a las quejas de los clientes?