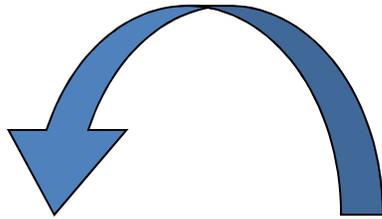


## ¿ Que es la Química Analítica?

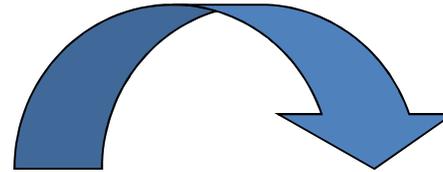
Es la parte de la Química que trata de las separaciones, identificaciones y determinaciones de los componentes de una muestra. Tiene como fin el desarrollar métodos de análisis. Para ello utiliza no sólo reacciones químicas, si no también, cualquier señal instrumental, procesos físicos o biológicos que proporcione información sobre los componentes de la muestra

Usa como herramienta los equilibrios químicos, debido a la importancia de ellos en el tratamiento, identificación, separación y/o determinación de los componentes de la muestra.

## Tipos de análisis



Análisis



**Cualitativo:**  
determina elementos,  
iones o compuestos que  
se encuentran  
en una muestra

**Cuantitativo:**  
el analito se cuantifica  
expresando la fracción de  
muestra que lo contiene  
(determinación)

**Separación Analítica:**  
operación mediante la cual se separan o resuelven  
los componentes de una muestra.  
Posteriormente, en ocasiones se pueden identificar y  
(o) cuantificar el analito o los analitos (multianálisis)

## Conceptos Básicos

Muestra: parte representativa del material objeto del análisis ( agua, suelo, aire, minerales)

Alícuota: porción o fracción de la muestra.

Analito: especie química objeto del análisis.

Matriz de la muestra: conjunto de todas aquellas especies químicas que acompañan al analito en la muestra.

Interferencia(s): especies presentes en la muestra que dificulta el análisis de la especie en cuestión.

Rara vez un método de análisis es **específico**. Esto se define como la capacidad de un método analítico para medir exacta y específicamente al analito sin interferencias de impurezas, productos de degradación o excipientes que pueden estar presentes en la muestra, **en el mejor de los casos el método será selectivo**

**Selectividad.** En sus últimas recomendaciones [IUPAC 2001] ha definido la selectividad como "la extensión en la que un método puede utilizarse para determinar analitos particulares en mezclas o matrices sin interferencias de otros componentes con un comportamiento similar". Por lo tanto, y para que sea una herramienta útil para el químico analítico, los valores de selectividad deberían indicar hasta que punto la concentración de un analito predicha por el método puede estar afectada por otras interferencias presentes en la muestra. .

Una interferencia es aquella sustancia que causa un error sistemático en la determinación del analito de una magnitud relativa igual, menor o superior a un valor establecido. Las interferencias pueden distorsionar la señal del analito de interés, evitando su posible identificación, o provocar un error sistemático, ya sea constante o proporcional (es decir, dependiente de la concentración de analito en la muestra).

Las interferencias pueden disminuir la respuesta del analito (interferencia negativa) o incrementarla (interferencia positiva).

El enmascaramiento es una vía comúnmente empleada para eliminar interferencias, mediante la cual la especie interferente es transformada en otra especie química que no altera la respuesta del analito.

Técnica Analítica: medio utilizado para llevar a cabo el análisis químico.

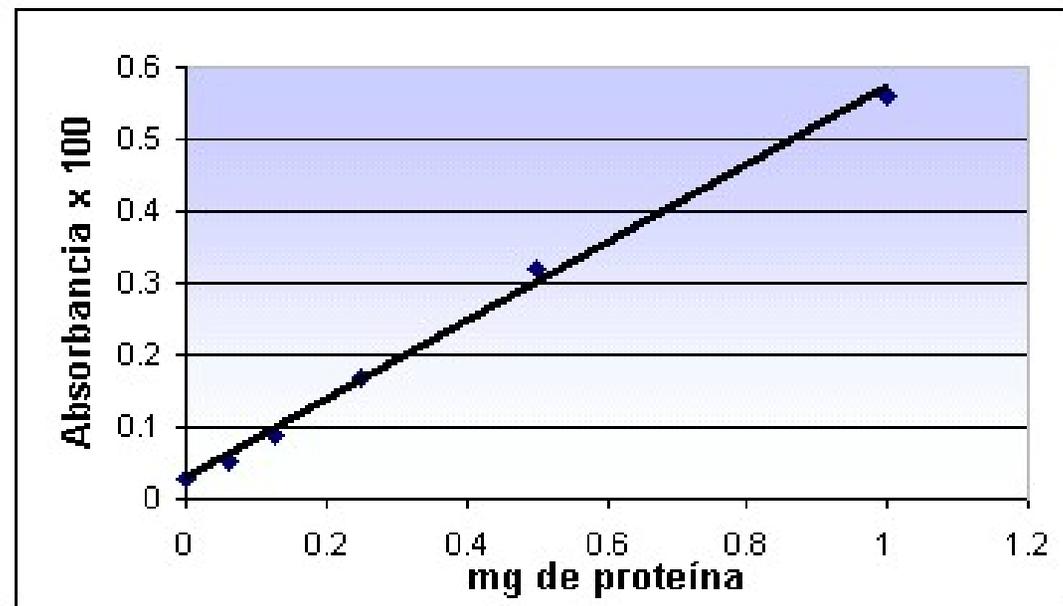
Método Analítico: incluye las técnicas analíticas empleadas en un análisis y a todas las operaciones implicadas hasta la obtención del resultado final.

La mayor parte de los métodos analíticos son relativos, es decir el contenido de analito en la muestra se obtiene a través de un patrón de referencia.

Patrón de referencia: se denomina a una disolución patrón o estándar, ésta es una disolución de concentración exactamente conocida.

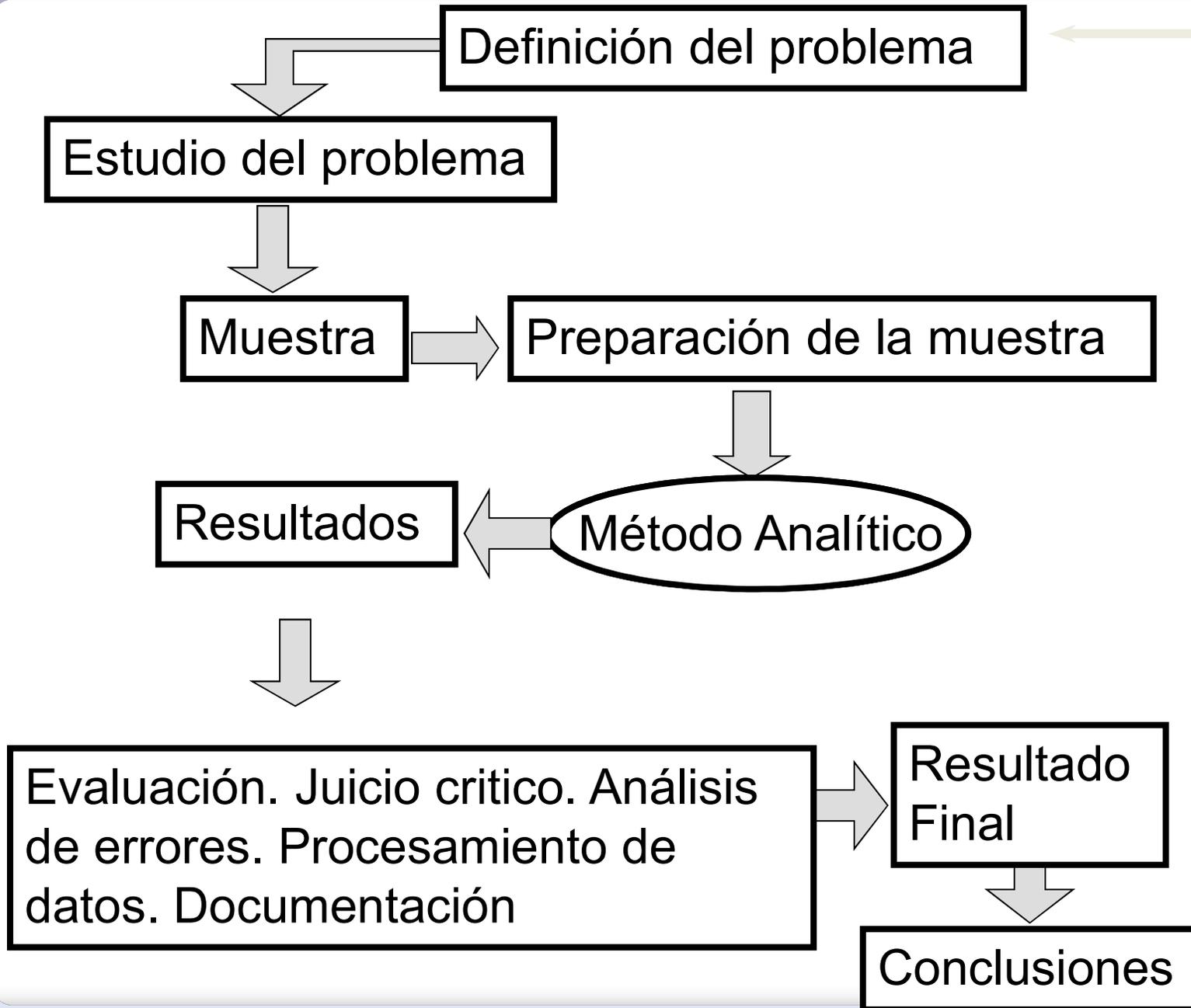
## Curva de Calibración

Es la gráfica que representa la respuesta analítica en función de la concentración del analito correspondiente.



# EL PROCESO ANALÍTICO

Es el proceso que señala las estrategias a seguir para resolver un problema de análisis en un material dado.



## Etapas más frecuentes del análisis

### Operaciones básicas de análisis

Sea cualesquiera el método elegido, casi siempre se requieren operaciones comunes y básicas de análisis:

- 1 Toma de muestra
- 2 Tratamiento previo de la muestra
3. Determinación (identificación o cuantificación analito)
4. Interpretación estadística de resultados

## Muestra

Para que un análisis proporcione información importante, debe tomarse una **muestra** cuya composición sea **representativa** de todo el material de donde se tomó

Esto obliga a:

- Procedimiento de muestreo
- Conservación de la muestra
- Transporte de la muestra

## Toma de la muestra

Para que un análisis proporcione información importante, debe tomarse una muestra cuya composición sea representativa de todo el material objeto de estudio.

Para que la información obtenida sea significativa, es necesario que la muestra tenga la misma composición que el resto del material del que se obtuvo.

Cuando el material es de gran tamaño y heterogéneo, la obtención de una muestra representativa requiere gran esfuerzo.

Supongamos un vagón cargado con 5 toneladas de maíz, del que se sospecha un contenido de arsénico superior al legislado por el Código Alimentario Nacional.

La toma de muestra requiere un plan adecuado con el fin de conseguir una pequeña masa del material cuya composición represente con exactitud a la totalidad del material muestreado.

## Conservación De La Muestra

Inestabilidad de las muestras sólidas, líquidas ó gaseosas:

- ✓ Pérdida de especies volátiles (refrigeración y llenado completo de los envases).
- ✓ Biodegradación (refrigeración).
- ✓ Reacciones químicas, especialmente redox (evitar exposición al aire).

## Etapas mas frecuentes del análisis

### Operaciones básicas de análisis

Sea cualesquiera el método elegido, casi siempre se requieren unas operaciones comunes y básicas de análisis:

1 Toma de muestra

2 Tratamiento previo de la muestra

3. Determinación (identificación o cuantificación analito)

4. Interpretación estadística de resultados

## Tratamiento previo de la muestra

Son escasos los problemas que se resuelven sin necesidad de tratamiento de la muestra antes de proceder a la medida; por ejemplo, la medida del pH de una muestra de agua de río puede llevarse a cabo directamente sin tratamiento alguno de la muestra.

Lo habitual, es que la muestra necesite algún tipo de tratamiento, con el fin de:

- ❑ preparar la muestra en forma y el tamaño
- ❑ concentración y forma química del analito adecuadas para la técnica analítica seleccionada
- ❑ eliminar interferentes de la matriz de la muestra.

## ❖ Reducción del tamaño de partícula

La muestra de laboratorio debe tener el mismo número de partículas que la muestra bruta:

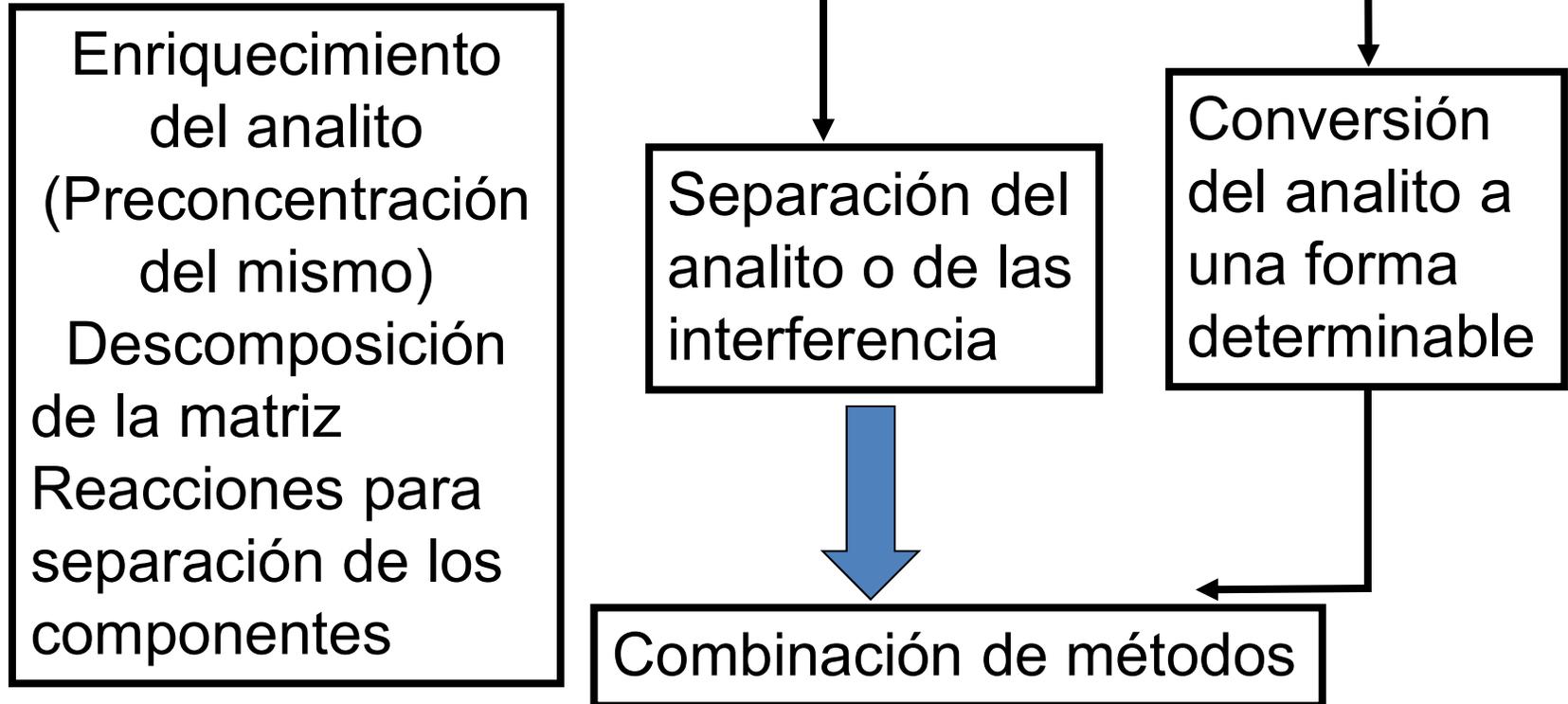
- Secado a temperatura ambiente
- Trituración y molienda.
  - Peligro de modificación de composición.
  - Peligro de contaminación de la muestra.
  - Trituradores de mandíbula, molino de bolas y mortero de diamante de Plattner.
- Tamizado.
- Mezclado y división (cuarteamiento).

Han de evitarse tanto las pérdidas de analito como las posibles contaminaciones introducidas en la muestra.

El analito será transformado a la forma química más adecuada para el método analítico seleccionado. Por ejemplo, la determinación de manganeso mediante espectrofotometría de absorción molecular en el visible requerirá su transformación a  $\text{MnO}_4^-$ .

# OBJETIVOS A ALCANZAR

Preparación de la muestra



## Preparación y tratamiento de la muestra

Son escasos los problemas analíticos que se resuelven sin necesidad de tratamiento (transformación) de la muestra.

Lo habitual, es que la muestra necesite algún tipo de tratamiento, con el fin de:

\*Preparar la muestra en la forma, tamaño y concentración adecuada del analito(s) de acuerdo al método (técnica) seleccionado

\*Eliminar interferencias matriciales

Esto requiere que:

- \*No se habrá de producir pérdida de analito(s) (máxima recuperación)
- \* Se eliminen en algunos casos interferencias matriciales (mayor selectividad)
  - \*No se introduzcan nuevas interferencias (contaminación cruzada)
  - \*la concentración del analito se ajuste al intervalo de concentraciones óptimas del método seleccionado. (dilución o preconcentración)

**i Al final se requieren soluciones de compromiso!**

## Tipos de tratamientos más frecuentes

### Disolución simple con disolventes o asistida (ultrasonidos)

Digestión (ataque) simple ácida, alcalina, oxidante..etc o asistida por calentamiento en microondas.

### Vaporización

### Atomización

### Ionización

### Extracción con disolventes

Con este tratamiento se consigue a veces:

- a) Separar interferencias
- b) Preconcentrar el analito
- c) Dilución de la muestra (disminuir el efecto de las interferencias en la señal del analito).

## Disolución de los analitos de la muestra sólida:

<b>Ventajas de la digestión ácida</b>	<b>Inconvenientes de la digestión ácida</b>
<p><b>Bien conocida</b></p> <p><b>No hay límite de cantidad de muestra</b></p> <p><b>Sencillez</b></p> <p><b>Facilidad de adición de reactivos y muestras</b></p> <p><b>Material barato</b></p>	<p><b>Lentitud (a veces días)</b></p> <p><b>Sistema abierto (riesgo de pérdidas de volátiles, evolución de espumas y humos corrosivos, etc.)</b></p> <p><b>Elevado riesgo de contaminación (ácidos, atmósfera del laboratorio, material de vidrio, etc.)</b></p> <p><b>Peligrosidad de reactivos</b></p>

## Ácidos más frecuentes:

**Ácido clorhídrico (37%):** Útil en la disolución de carbonatos, fluoruros, sulfuros, fosfatos, sulfatos insolubles, óxidos metálicos y metales más fácilmente oxidables que el hidrógeno. Por ejemplo:



El HCl concentrado es 12 M pero en ebullición se diluye hasta 6 M (p.e. 110°C). Forma algunos cloruros volátiles.

### **Ácido nítrico (70%):**

Fuerte agente oxidante.

Disolución de metales excepto Al y Cr que se pasivan y con Sn, W o Sb forma óxidos hidratados poco solubles. Descompone las muestras orgánicas y biológicas.

### **Ácido sulfúrico (98%):**

Disuelve muchos materiales, incluyendo metales y muchas aleaciones, debido a su punto de ebullición tan elevado (p.e. 340°C).

Los compuestos orgánicos se deshidratan y oxidan a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en ácido sulfúrico caliente.

### Ácido perclórico (70%):

En caliente es un potente oxidante capaz de disolver aleaciones de hierro y aceros inoxidable.

Peligro de **explosión violenta** cuando el ácido perclórico caliente entra en contacto con materia orgánica o sustancias inorgánicas fácilmente oxidables.

### Ácido fluorhídrico (50%):

Descomposición de rocas y minerales de silicato cuando no se va a determinar silicio ya que éste se pierde en forma de  $\text{SiF}_4$  que es volátil.

Normalmente es necesario eliminar el exceso de HF ya que disuelve el vidrio. Se evapora en presencia de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $\text{HClO}_4$  o bien se inactiva complejándolo con ácido bórico.

Forma algunos fluoruros volátiles y algunos fluoruros insolubles como  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$  y  $\text{YF}_3$ .

El HF es extremadamente tóxico, ocasiona serias quemaduras y heridas muy dolorosas en contacto con la piel mostrándose los efectos horas después de la exposición.

### **Ácido Fosfórico (85%):**

En caliente disuelve a los óxidos refractarios que son insolubles en otros ácidos.

### **Álcalis más frecuentes:**

#### **Hidróxido de sodio:**

Disuelve Al y los óxidos anfóteros de Sn, Pb, Zn y Cr.

### **Mezclas oxidantes:**

El **agua regia** (3 partes de HCl + 1 parte de HNO<sub>3</sub>) se emplea en digestiones difíciles.

La adición de agua de bromo o peróxido de hidrógeno a ácidos minerales aumenta la acción disolvente y acelera la oxidación de materia orgánica.

## Etapas más frecuentes del análisis

### Operaciones básicas de análisis

Sea cualesquiera el método elegido, casi siempre se requieren unas operaciones comunes y básicas de análisis:

1 Toma de muestra

2 Tratamiento previo de la muestra

3. Determinación (identificación o cuantificación analito)

4. Interpretación estadística de resultados

Para llevar a cabo un análisis cuantitativo hay que llevar a cabo dos mediciones fundamentales:

- La primera medida es el peso o volumen de la muestra bajo análisis.
- La segunda medida es una cantidad que es proporcional a la cantidad de analito presente en la muestra.

Los métodos analíticos se clasifican en función de la naturaleza de esta última medida, en este sentido hablamos de:

### Métodos Clásicos

- ✓ En los métodos **gravimétricos** se determina la masa de analito o de algún compuesto relacionado químicamente con él
- ✓ En los métodos **volumétricos** se mide el volumen de una disolución de concentración conocida que contiene la cantidad de reactivo necesaria para reaccionar completamente con el analito.

## Métodos Instrumentales:

Los métodos electroanalíticos conllevan la medida de alguna propiedad eléctrica como potencial, intensidad de corriente, resistencia o cantidad de electricidad.

Los métodos espectrofotométricos se basan en la medida de alguna propiedad de la radiación electromagnética tras la interacción con los átomos o moléculas de analito; o bien la producción de radiación

## Métodos y Clasificación

La forma en la que se cuantifica o identifica el analito permite diferenciar distintos tipos de técnicas (métodos) de análisis:

Métodos **Químicos**: Usan reacciones químicas

Métodos **Instrumentales**: Usan técnicas instrumentales

En un método químico, se cuantifica un peso (**gravimetría**) o un volumen (**volumetría**)

En un método (técnica) instrumental se mide una señal  $S$ :

$$S \propto C_{\text{analito}}$$

## Etapa de determinación (medida)

Una vez seleccionada la muestra más adecuada y tratada convenientemente se procede a la determinación (identificación) del analito(s)

Existen diversas formas de medir o cuantificar:

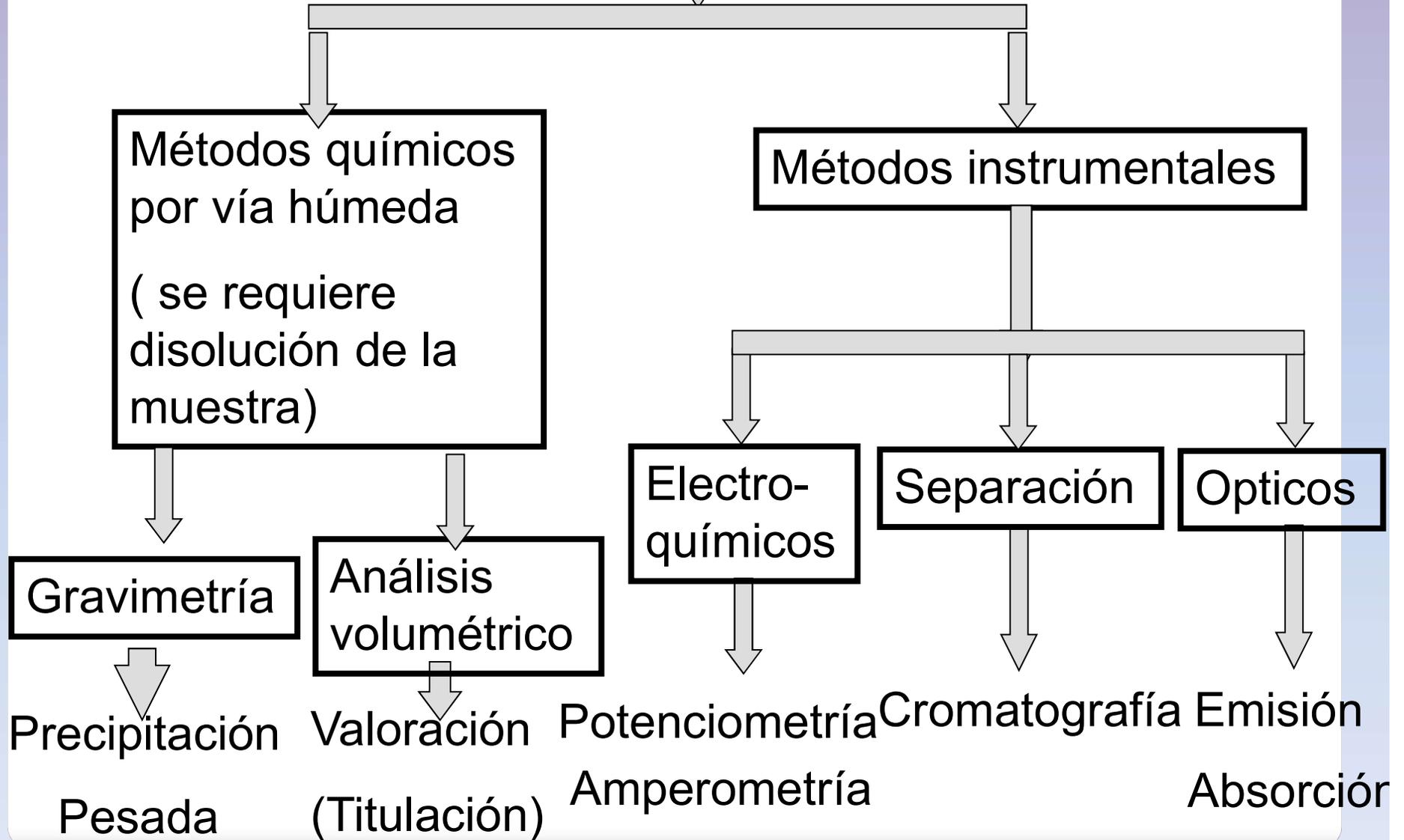
Métodos Químicos: volumétricos, gravimétricos..

Métodos Instrumentales: espectroscópicos, electroquímicos..

Todos los métodos ofrecen características diferenciadas, por lo que es preciso su selección en función de su sensibilidad y selectividad requeridas en el problema de análisis.

**!No existen métodos ideales que sirvan para cuantificar siempre cualquier tipo de analito en cualesquier tipo de muestrai**

# Métodos Analíticos



Los métodos analíticos se clasifican también en base al tamaño de la muestra tomada para el análisis:

Macro muestra cuando la muestra es de

1 ó 2 g a 0,1 g

Semimicro muestra, menor que 0,1 a 0,01 g

Micro muestra, menor que 0.01g a 0,001 g

Ultramicromuestra menor que 0,001 g

El tamaño de la muestra a tomar y la técnica a usar para el análisis depende de si el analito es un componente:

- ❑ MAYORITARIO (superior al 1%),
- ❑ MINORITARIO ( 1% - 0,01%) ó
- ❑ TRAZA (< a 0,01%).

# Escala de trabajo

---

Respecto al <b>analito</b>	{	Mayoritario	>1%
		Minoritario	1-0.01% (100 ppm)
		Traza	100 ppm-1 ppb
		Subtraza	1 ppb-1 ppt
		Ultratraza	< ppt

Respecto a la <b>muestra</b>	{	Macromuestra	1 g-1 mg
		Micromuestra	1 mg-1 $\mu$ g
		Submicromuestra	1 $\mu$ g-1 ng
		Ultramicromuestra	<1 ng

## Métodos, Protocolos y Validaciones

### Método **Estándar**:

Expresa un procedimiento de análisis que incluye los pasos secuenciales (etapas) y técnicas a utilizar en el análisis de muestras específicas y que viene recogido por la normativa de organismos y agencias nacionales e internacionales, competentes en el tema.

Si es de cumplimiento obligado, recibe el nombre de **protocolo**.

Cualquier diseño de métodos alternativos, requiere una **validación** comparativa de los resultados obtenidos en el nuevo método con el de otros métodos estándar. Por lo general se requieren muestras estándar (composición fija, conocida y estable)

## Selección del método de análisis

Debe responder a distintos criterios:

1 ¿Naturaleza del problema a resolver?

2 ¿Técnicas analíticas disponibles?

3 ¿Tipo de muestra que hay que recolectar?

Y tener en cuenta:

- \* Nivel de concentración del analito

- \* Grado de exactitud requerida

- \* Componentes matriciales

- Costo del análisis

- Existencia de muestras estándar o patrón

¡Las dificultades en la selección disminuye si se dispone de estándares (muestras patrón)!

## Características de las técnicas de medida

### Sensibilidad:

propiedad que se relaciona con la cantidad mínima de analito que se es capaz de detectar y (o) cuantificar.

### Selectividad:

propiedad que tienen las técnicas para discriminar la señal del analito de la de otras especies interferentes presentes en la muestra

En las técnicas químicas la selectividad es imputable a la reacción química que utilizan.

En las técnicas instrumentales la selectividad es función del principio o propiedad que proporciona información del analito (S). (Se requiere siempre calibración del instrumento).

Las técnicas químicas se aplican sólo para componentes mayoritarios de la muestra, mientras que las instrumentales se pueden aplicar indistintamente!

## Veracidad de las medidas

En el análisis cuantitativo los datos que obtenemos a partir de un determinado análisis, repetido sobre la misma muestra, están constituidos por medidas de propiedades como: masa, volumen, conductividad eléctrica, absorbancia, etc...

En la práctica se obtienen una serie de valores de la misma propiedad, debido a que la confianza que se puede tener de un resultado aumenta cuando se puede demostrar su reproducibilidad.

Se busca tener precisión y exactitud.

Precisión: dispersión de los valores respecto al valor central de una serie de medidas repetidas.

Exactitud: grado de concordancia entre el valor obtenido experimentalmente y el valor verdadero o el aceptado.

# Exactitud

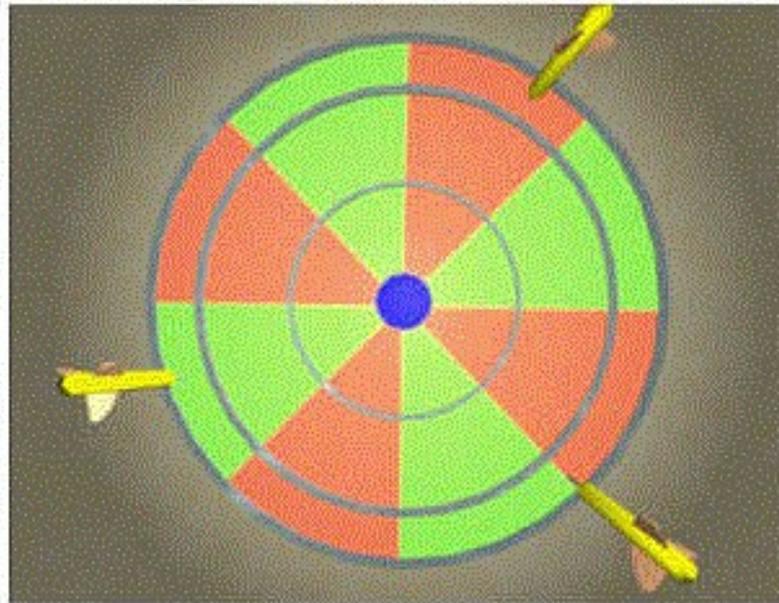
Es el grado de concordancia entre el valor real y el valor observado de un resultado.

Indica la proximidad de una medida a su valor aceptado que se expresa en términos de error absoluto o relativo

Supone una comparación frente a un valor aceptado como verdadero o valor teórico de la magnitud a medir, del cual se conoce el intervalo en el que está comprendido.

## EXACTITUD

En que medida  
el valor promedio  
se aproxima al  
correcto.



¡Método nada exacto!

# Precisión

Es el grado de concordancia entre los resultados obtenidos al aplicar el procedimiento experimental repetidas veces bajo las condiciones establecidas.

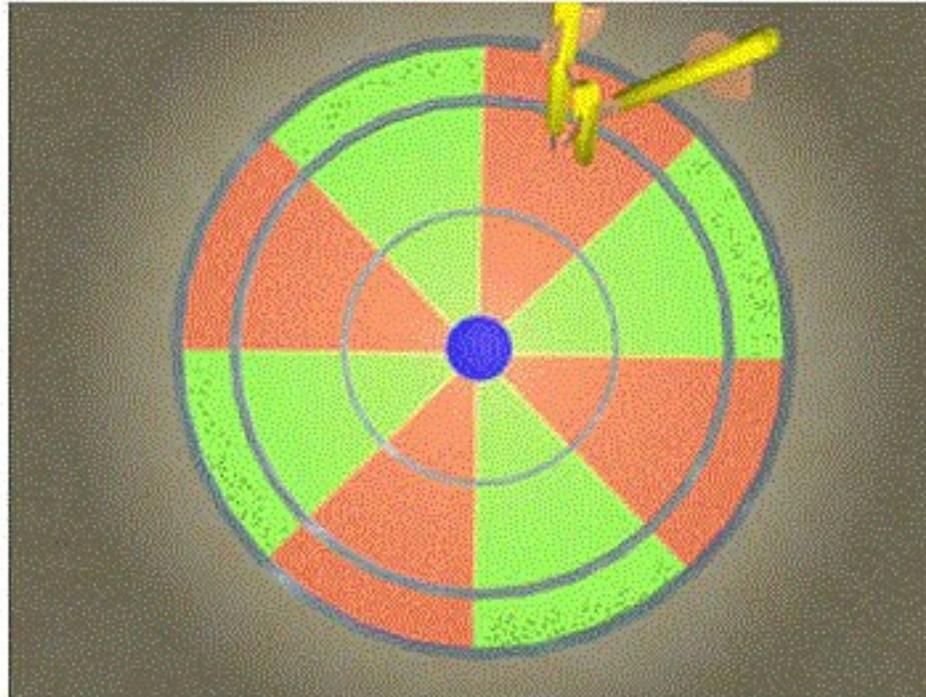
Se utiliza para describir la **reproducibilidad** de los resultados definido como la **concordancia entre los valores** numéricos de dos o más mediciones que se han obtenido de **manera idéntica**.

Existen varios métodos para evaluar la precisión de los datos:

- ❖ absolutos (desviación respecto a la media, intervalo o recorrido)
- ❖ relativos (varianza, desviación típica, etc.), todos ellos repitiendo los experimentos en las mismas condiciones.

## PRECISIÓN

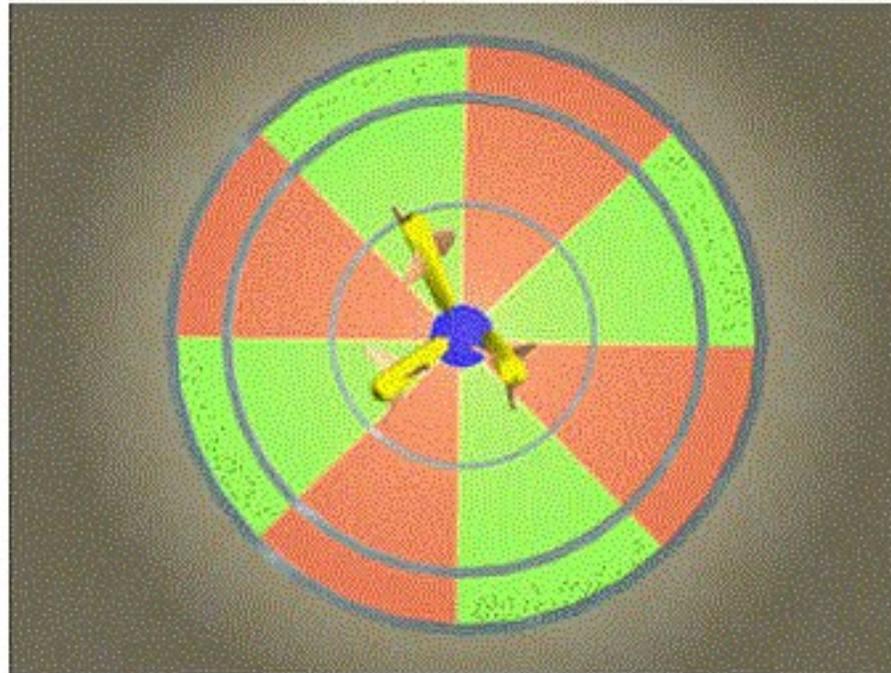
Como de  
coincidentes  
entre si son  
los resultados.



¡Método preciso y poco exacto!

## EXACTITUD Y PRECISIÓN

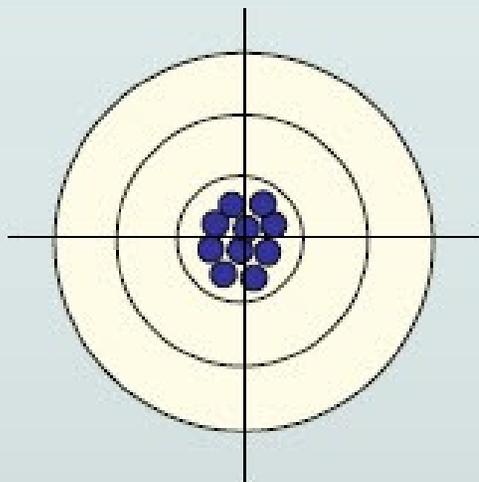
**El objetivo de un buen análisis: valores exactos y concordantes entre sí.**



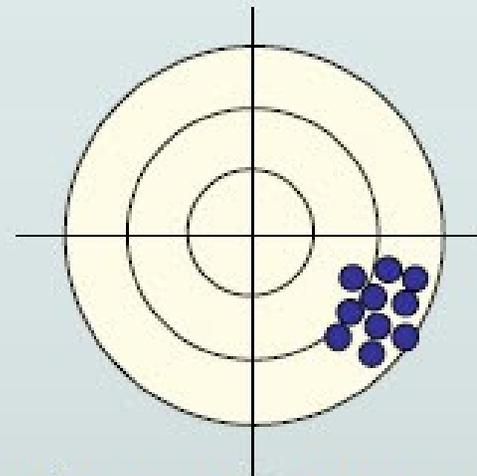
**¡Método preciso y exacto!**

En términos generales la **exactitud** supone una comparación con un valor verdadero o aceptado como tal.

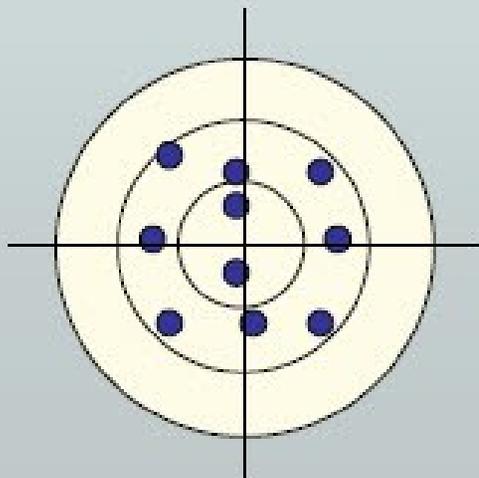
La **precisión** indica la concordancia entre las medidas que han sido realizadas de una misma forma.



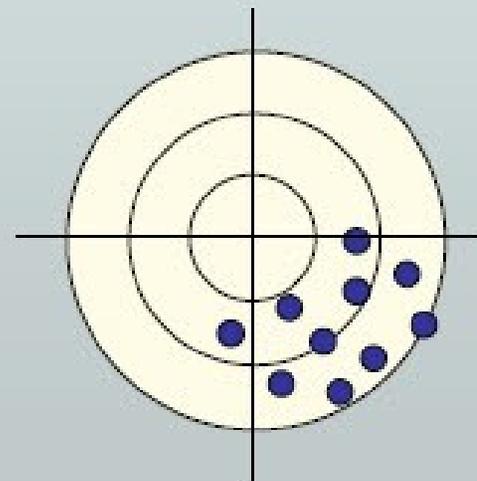
Método exacto y preciso



Método inexacto y preciso



Método exacto e impreciso



Método inexacto e impreciso

**ERROR**: es la medida del sesgo en el resultado de una medición

**INCERTIDUMBRE**: es el intervalo o rango de los valores posibles de una medida.

Incluye tanto los errores sistemáticos como aleatorios.

La incertidumbre de un resultado es bien diferente de la precisión, ésta da una medida del error aleatorio.

## Errores en el análisis químico cuantitativo

Es imposible efectuar análisis químicos totalmente libres de errores o incertidumbres.

La fiabilidad de un resultado se analiza de diferentes maneras

- ❑ Se analizan patrones de composición conocida
- ❑ Se aplican pruebas estadísticas a los datos

## Forma de expresar la exactitud

Mediante el cálculo del **error** ( falta de exactitud)

Los errores se clasifican en:

- **determinados, sistemáticos**
- **indeterminados, aleatorios**
- **crasos, aberrantes**

- Errores crasos

Obligan a repetir el experimento.

- Errores aleatorios

Provocan que cada resultado individual caiga a uno de los lados del valor verdadero.

Afectan a la precisión.

- Errores sistemáticos

Provocan que los resultados sean erróneos en un solo sentido. Afectan a la exactitud.

**Errores crasos (Grosos o accidentales)**

**Son errores tan importantes que no existe alternativa real más que abandonar el experimento y empezar de nuevo por completo.**

## **Error Sistemático o determinado**

Provocan que todos los resultados sean erróneos en el mismo sentido, son demasiado grandes, y se denomina también **sesgo** de la medida.

***Este tipo de error es responsabilidad del material empleado y de su origen y presión de fabricación.***

## **Error Aleatorio o indeterminado**

Estos provocan que los resultados individuales difieran uno del otro de manera que caigan a ambos lados del valor medio.

Estos errores afectan la precisión de un experimento.

***Este tipo de errores son los que comete el operador del instrumento utilizado.***

## Tipos de errores en un análisis volumétrico:

- Preparación de una disolución de la muestra (sólida)
  - a) pesada
  - b) transferencia
  - c) enrasar
- Transferencia de una alícuota de la disolución con pipeta
  - a) enrase
  - b) vaciado
- Normalización de la disolución valorante con bureta
  - a) llenado y enrase en bureta
  - b) leer volumen inicial
  - c) punto final
  - d) volumen final en bureta

## Causas de errores

Errores sistemáticos (determinados), presentan tres causas

posibles:

1. Errores instrumentales
2. Errores de método
3. Errores personales

Los errores de método se estiman analizando muestras estándar.

Los errores **indeterminados** presentan fuentes de error más difícilmente evaluables debido a las variables implicadas en ellos.

Son frecuentes en la determinación de "trazas", en las que se trabaja al límite de sensibilidad del instrumento

¡Uno y otro tipo de errores son susceptibles de un tratamiento estadístico de datos para su minimización!

## DETECCIÓN Y ELIMINACIÓN DE ERRORES DETERMINADOS

Los errores instrumentales se detectan y corrigen normalmente mediante la calibración; la respuesta de los instrumentos sufrirá variaciones con el tiempo debido a su uso, por lo que es imprescindible la calibración periódica de los instrumentos.

Los errores personales pueden ser minimizados trabajando con el máximo cuidado y autodisciplina, verificando sistemáticamente las cifras de las lecturas y de los cálculos.

Los errores determinados debidos al método son los más difíciles de detectar, y para ello se utilizan distintas técnicas:

## DETECCIÓN DE ERRORES DETERMINADOS DEL MÉTODO

**Análisis de muestras patrón**, son llamados de control, requieren de una preparación cuidadosa sobre muestras de composición conocida y lo más parecida posible al material objeto de análisis.

Desgraciadamente no siempre es posible disponer de esta clase de muestras patrón para todos los parámetros y analitos a ensayar.

## Análisis independiente

Se lleva a cabo realizando un análisis paralelo de la muestra con un método conocido y de fiabilidad garantizada, comprobando si las varianzas de ambos métodos son comparables.

## Determinaciones en blanco

En donde las condiciones de ensayo son idénticas a las que se van practicar sobre la muestra, pero en ausencia de ésta, de modo que el resultado obtenido se utiliza para obtener correcciones que se aplican después a las medidas efectuadas sobre la muestra a ensayar. El análisis de estos blancos permite detectar interferencias procedentes de los reactivos y de los recipientes utilizados.

## Tipos de errores aleatorios:

PESADAS: tolerancia para una pesada de 100 g

± 0,25 mg  
rutina: ± 1 mg

VOLUMETRIAS: Para un matraz aforado de 250 ml

Grado A: ± 0,12 ml  
Grado B: ± 0,24 ml

Dentro de estos márgenes hablamos de un error aleatorio (±)

## Tipos de errores sistemáticos:

**PESADAS:** absorción de humedad en el recipiente  
diferencia de temperatura en materiales  
pesas sucias, rayadas u oxidadas.

**VOLUMETRIAS:** vaciado de material  
temperatura  
detección del punto final

Si se realiza adecuadamente, los errores de pesada serán despreciables respecto a los volumétricos.

Dentro de los **errores de método** y de los **instrumentales** encontramos los:

➤ **errores constantes**, que se presentan en forma constante de una determinación a otra, aún en distintas condiciones, como puede ser el variar la cantidad de masa analizada.

➤ **errores proporcionales**, son proporcionales a la cantidad de muestra analizada

## VARIACIÓN DEL TAMAÑO DE LA MUESTRA

Aprovechando el hecho de que un error constante disminuye al aumentar la magnitud que se mide, permitiendo relacionar aumentos o disminuciones sistemáticas con el tamaño de la muestra.

La magnitud del error de la media disminuye rápidamente al realizar mayor número de análisis de las muestras.

## Forma de expresar la exactitud

Mediante el cálculo del **error** ( falta de exactitud)

Se estiman como absolutos:

$$E_a = \text{valor observado} - \text{valor verdadero}$$

o relativos:  $E_r = \frac{\text{valor observado} - \text{valor verdadero}}{\text{valor verdadero}}$

$$E\% = \frac{(\text{valor observado} - \text{valor verdadero}) \times 100}{\text{valor verdadero}}$$

Ejemplo:

Una muestra tiene 20,34% de Fe y un analista determina 20,44%.

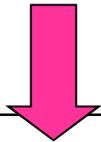
$$\text{Error Absoluto} = 20,44 - 20,34 = 0,10$$

$$\text{Error relativo porcentual} = (0,1/20,34) \times 100 = 0,49 \%$$

<i>Tipo de error</i>	<i>En término de error <u>absoluto</u></i>	<i>En término de error <u>relativo</u></i>
Constante	el valor permanece constante	$a > M < E_r$
Proporcional	$E = k M$	constante $E_r = k M/M$

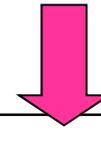
# Errores

**Aleatorios**  
(indeterminados)



Afectan la  
**PRECISIÓN**

**Sistemáticos**  
(determinados)



Afectan la  
**EXACTITUD**

El objetivo de toda medida es establecer el valor verdadero del analito medido.

Debido a la naturaleza de los errores indeterminados se pueden tratar estos valores por métodos estadísticos

Leyes de la Probabilidad

1.- los errores grande aparecen con poca frecuencia

2.- los errores pequeños con mayor frecuencia

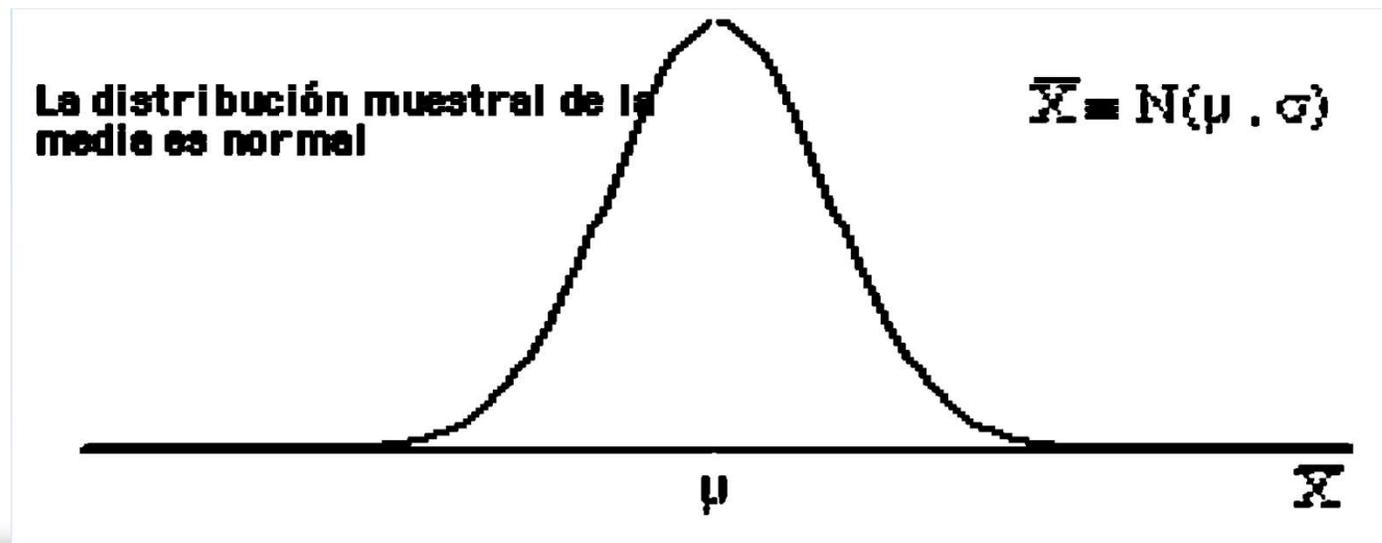
3.- los errores (+) y (-) con igual frecuencia

4.- El valor más probable de la medida es el **Promedio**

La distribución normal tiene un comportamiento de parábola.

El área debajo de la curva es uno, y si se divide en dos áreas, cada una mide 0,5.

Se utiliza para muestras que son grandes ( mayores que 30) y cuando la población es representativa.



## Distribución normal

La *distribución normal* que representamos mediante la curva normal, es un modelo matemático teórico al que de hecho tienden a aproximarse las distribuciones que encontramos en la práctica: estadísticas biológicas, datos antropométricos sociales y económicos, mediciones psicológicas y educativas, errores de observación, etc.; es un modelo muy útil por su relación con el cálculo de probabilidades que nos va a permitir hacer inferencias y predicciones.

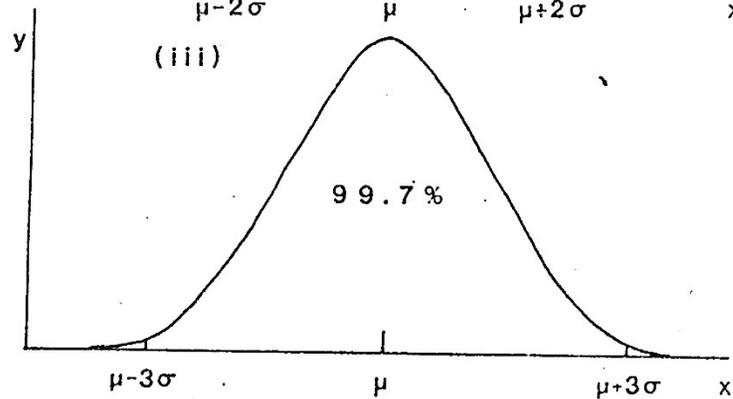
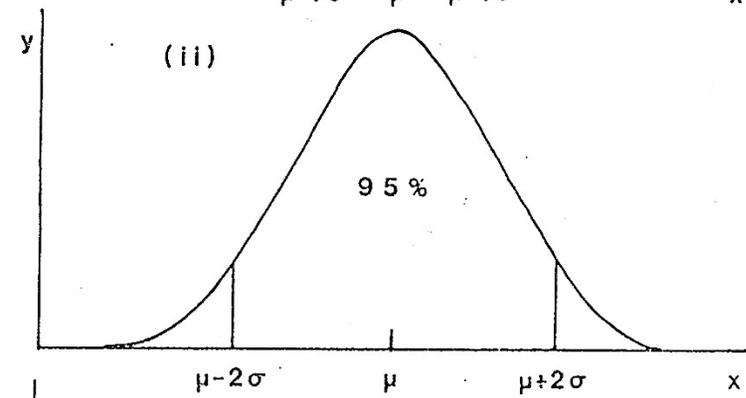
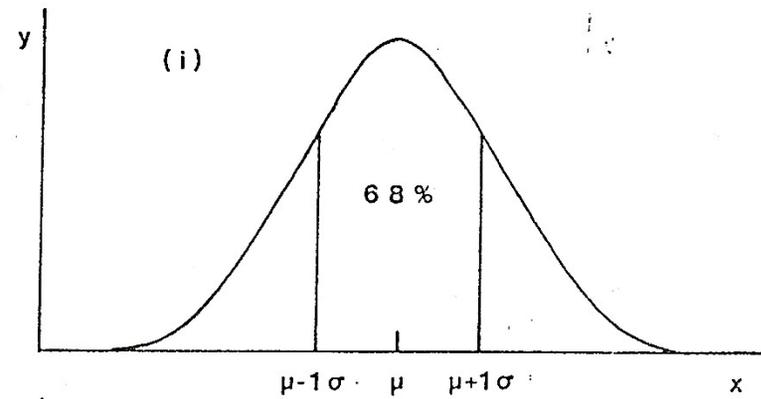
Son distribuciones de probabilidad para variables aleatorias continuas. Por eso, sirven para calcular la probabilidad de ocurrencia de distintos sucesos.

## Desviación Normal o Desviación Típica de una medida individual ( $\sigma$ )

Esta constante permite relacionar la magnitud de un error indeterminado dado con su probabilidad de ocurrir.

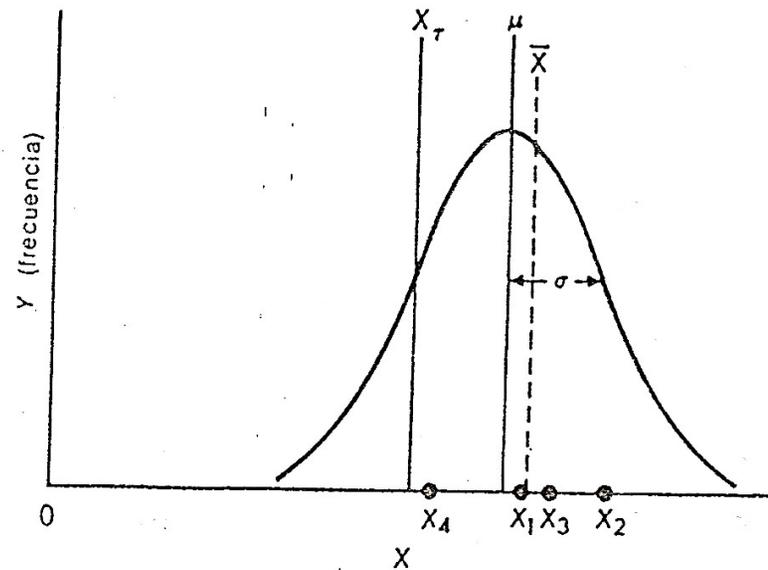
**Desviación típica poblacional**  $\sigma = \sqrt{\sum (x_i - \mu)^2 / N}$

**Desviación típica de la muestra**  $s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$



Propiedades de la distribución normal: (i) aproximadamente el 68% de los valores caen dentro de  $\pm 1\sigma$  de la media; (ii) cerca del 95% de los valores se ubican dentro de  $\pm 2\sigma$  de la media; (iii) el 97% de los valores se encuentran dentro de  $\pm 3\sigma$  de la media.

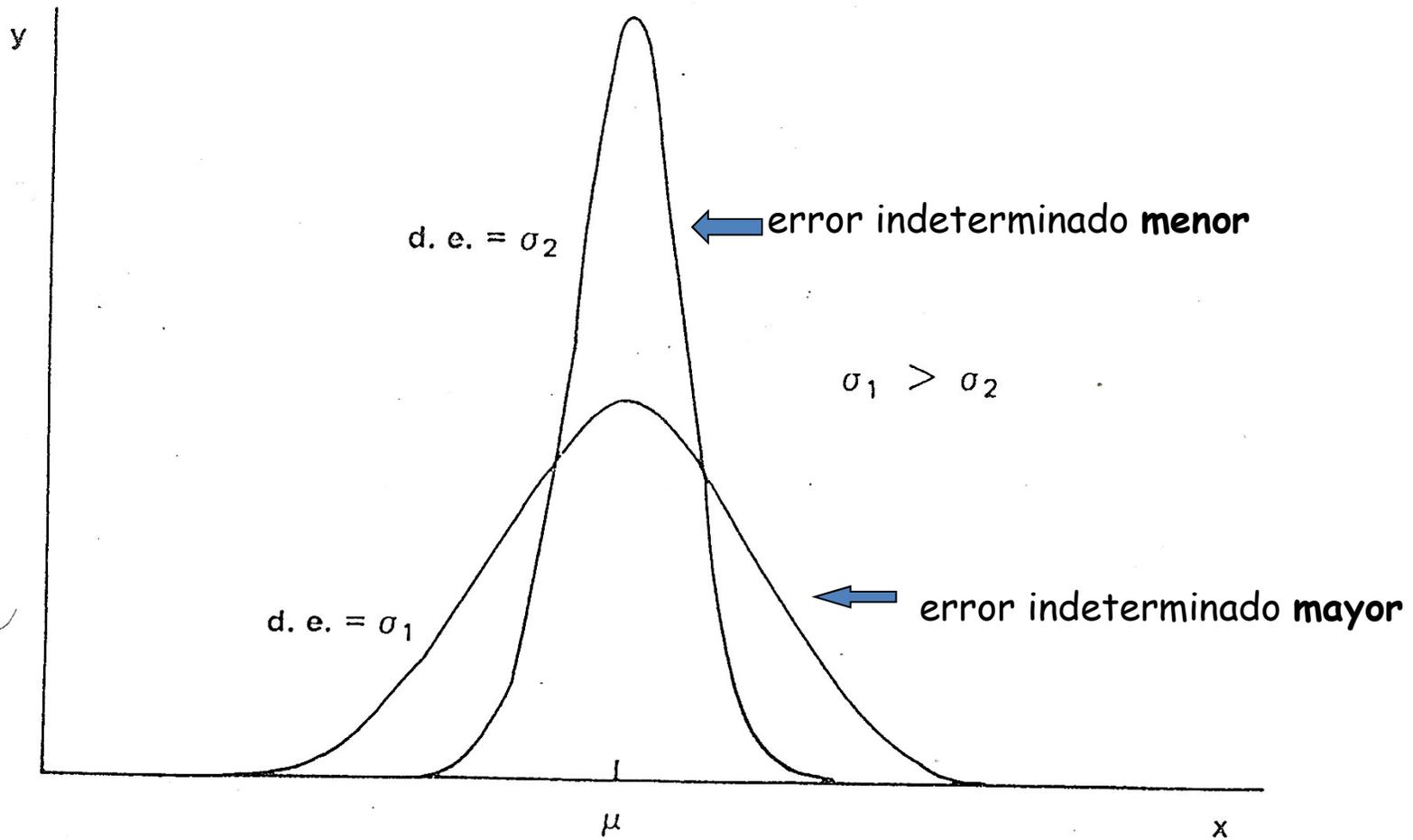
## Curva Normal de Error, de Frecuencia, de distribución de Gauss



— Ilustración de errores determinados e indeterminados. El verdadero valor de la cantidad medida es  $X_7$ . La media de un gran número ( $\rightarrow \infty$ ) de observaciones es  $\mu$  y la frecuencia de los valores observados está representada por la curva normal de error. Si se hace un número limitado de observaciones ( $X_1, X_2, X_3, X_4$ ) el promedio es  $\bar{X}$ , que en general no coincidirá con  $\mu$ . A mayor número de mediciones, menor será la diferencia entre  $\bar{X}$  y  $\mu$ .

Usando dos métodos diferentes para la misma determinación se observa:

La distribución muestral de la media



Distribuciones normales con la misma media pero diferentes valores de desviación estándar.

La distribución  $t$  de Student tiene un comportamiento similar a la de la distribución normal, solamente que nos permite utilizarla para muestras menores que 30 y tiene una semiapertura mayor a la normal porque la muestra al ser más pequeña no es tan representativa como en la normal.

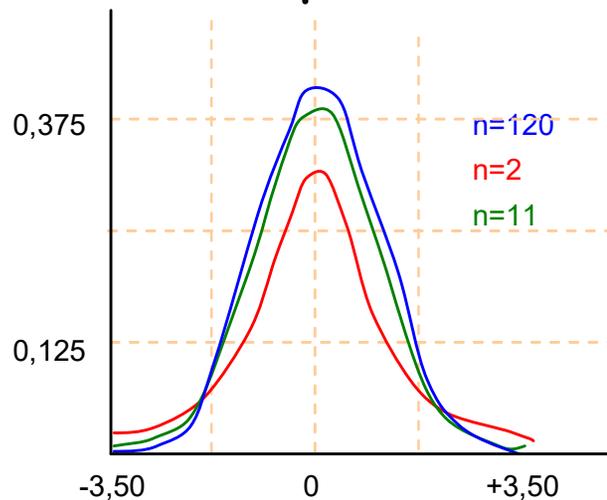
Es una distribución simétrica y con mayor dispersión que la distribución normal. No obstante, cuando " $n$ " es igual o mayor que 100, la distribución " $t$ " es igual a la normal.

llamamos distribución t-Student con n grados de libertad,  $t_n$  a la de una variable aleatoria  $T$ ,

$$T = \frac{Z}{\sqrt{\frac{1}{n} \chi_n^2}} \approx t_n \quad \text{y además,} \quad T = \frac{\frac{X - \mu}{\sigma}}{\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left( \frac{X_i - \mu_i}{\sigma_i} \right)^2}} \approx t_n$$

Sea un estadígrafo t calculado para la media con la relación

$$t = \frac{(\bar{x} - \mu)}{\sigma / \sqrt{n}}$$



## Estadística

Rama de las Matemáticas que se basa en la obtención de los métodos adecuados para obtener conclusiones razonables cuando hay incertidumbre.

La estadística, en general, es la ciencia que trata de la recopilación, organización presentación, análisis e interpretación de datos numéricos con el fin de realizar una toma de decisión más efectiva.

Existen dos ramas dentro de la estadística: la estadística descriptiva y la estadística matemática

✓ la estadística descriptiva, por ejemplo, trata de la tabulación de datos, su presentación en forma gráfica o ilustrativa y el cálculo de medidas descriptivas.

O sea en la recolección de datos de una muestra representativa de una población, de la que se quiere estudiar alguna característica, en su tratamiento y en la obtención de una serie de resultados (medias, desviaciones, etc...), que posteriormente se analizan y se extrae una conclusión de las posibles causas que producen la característica de la población en estudio y su relación con otros fenómenos.

<b>Centralización</b>	<b>Media aritmética:</b>	$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$
	<b>Mediana:</b>	En el conjunto de datos ordenado, valor que ocupa la posición central.
	<b>Moda:</b>	Es el valor más frecuente.

### Poblaciones.

### Inferencia de poblaciones (muestra)

<b>Dispersión</b>	<b>Varianza:</b>	$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}$	$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}$
	<b>Desviación típica:</b>	$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$	$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$
	<b>Coef. Variación:</b>	$CV = \frac{s}{\bar{x}}$	
	<b>Rango:</b>	diferencia entre el valor de las observaciones mayor y el menor	

Para las medidas de las poblaciones se suele utilizar letras griegas ( $\mu, \sigma$ )  
y para las de muestras letras latinas ( $\bar{x}, s$ )

## Formas de expresar la precisión y exactitud

Rara vez los resultados se refieren a un solo análisis de una sola toma de muestra.

Lo habitual es que se analicen 2 o 5 réplicas de la muestra, los resultados se promedian y el resultado final se expresa a través de la:

- media,
- mediana,
- moda

✓ media, media aritmética o promedio  $\bar{X}$

Valor numérico obtenido dividiendo la suma de una serie de medidas repetidas por el número de resultados individuales de la serie.

$$\bar{X} = \sum_{j=1}^N X_j / N$$

Ej. 10,10; 10,08; 10,11 y 10,15 (mL)  $\bar{X} = 10,11$

10,08  
10,10  
10,11 →  $\bar{X} = 10,11$   
10,15

Valor central  
de un conjunto  
de datos

## ✓ mediana (M)

de un conjunto de datos ordenados por ej. de menor a mayor valor, es el valor del medio para un grupo de valores impares, o la media de los valores del medio si el grupo es par.

Ej. 10,20; 10,06; 10,08 y 10,10 (mg)

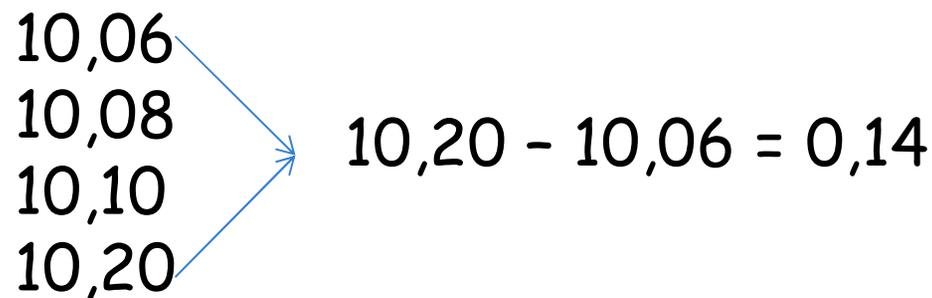
$$\begin{array}{l} 10,06 \\ 10,08 \\ 10,10 \\ 10,20 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 10,06 \\ 10,08 \\ 10,10 \\ 10,20 \end{array}} \right\} \bar{X} = 10,09$$

Valor central de  
un conjunto de  
datos

La media de estos valores es 10,11 mg

✓ **rango, intervalo, recorrido o amplitud**

de una serie de valores es la diferencia numérica entre el mayor y el menor del conjunto ordenado.


$$\begin{array}{l} 10,06 \\ 10,08 \\ 10,10 \\ 10,20 \end{array} \rightarrow 10,20 - 10,06 = 0,14$$

La **precisión** se estima en términos de desviación estándar absoluta o mejor relativa o en ocasiones mediante análisis de la varianza.

## ESTIMACION DE LA DESVIACION STANDARD A PARTIR DEL RANGO

$$s = K \cdot \text{rango}$$

n	K (o factor de desviación)
2	0.89
3	0.59
4	0.49
5	0.43
6	0.40
7	0.37
8	0.35
9	0.34
10	0.33

## Límites de Confianza

Se puede establecer límites alrededor de la  $\bar{x}$  dentro de los cuales puede encontrarse la media verdadera con un grado de probabilidad del 90%, 95% o 99%.

$$\bar{x} \pm t \cdot s / \sqrt{N}$$

t: estadístico de Student

Los valores de t para calcular los límites de confianza bilaterales se presentan en la siguiente tabla:

Nº de mediciones	Grados de libertad	Riesgo / nivel de probabilidad		
		0.10 90%	0.05 95%	0.01 99%
N	n-1			
2	1	6.314	12.706	63.657
3	2	2.920	4.303	9.925
4	3	2.353	3.182	5.841
5	4	2.132	2.776	4.604
6	5	2.015	2.671	4.032
7	6	1.943	2.447	3.707
8	7	1.895	2.365	3.499
9	8	1.860	2.306	3.355
10	9	1.833	2.262	3.250
11	10	1.812	2.228	3.169
12	11	1.796	2.201	3.106
13	12	1.782	2.179	3.055
14	13	1.771	2.160	3.012
15	14	1.761	2.145	2.977
16	15	1.753	2.131	2.947
21	20	1.725	2.086	2.845
26	25	1.708	2.060	2.787
31	30	1.697	2.042	2.750
41	40	1.684	2.021	2.704
61	60	1.671	2.000	2.660