

Expresión de los resultados analíticos

Camila Soto

Departamento de Química Analítica de la Universidad de Valencia

Tipos de resultados analíticos

- **Cualitativos:**

- Indican la presencia/ausencia de sustancias
- Se centran en la información descriptiva, no en valores numéricos.
- Ensayos identificación de presencia de iones por cambio de color, precipitación, liberación de gases...
- Ejemplo: la dimetilglioxima (DMG) forma un precipitado rojo cereza en presencia del Ni^{2+}

- **Cuantitativos:**

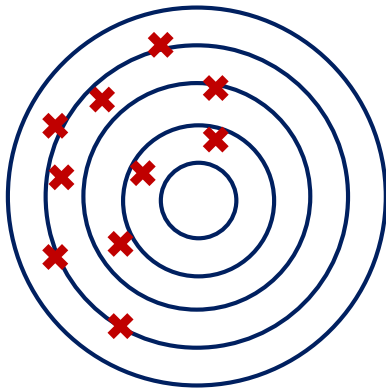
- Proporcionan valores numéricos sobre concentración, pH, intensidad, etc.
- Se pueden procesar estadísticamente (promedios, desviaciones estándar...)
- Diferenciar entre **datos brutos** (valores obtenidos directamente del instrumento) y **datos procesados** (tras cálculos o correcciones)



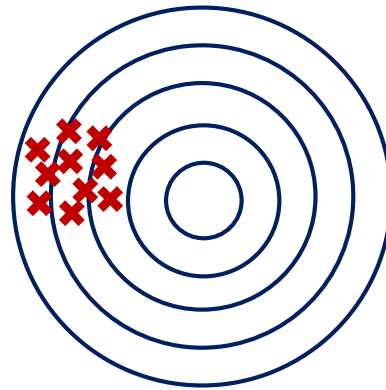
Precisión y exactitud en resultados cuantitativos

La confiabilidad de los datos cuantitativos requiere evaluar la **exactitud** y la **precisión**.

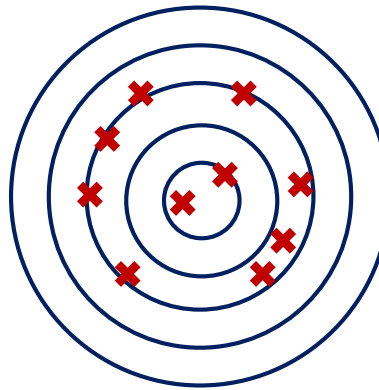
- **Precisión:** reproducibilidad entre las medidas
- **Exactitud:** cercanía del valor medio de las mediciones al valor verdadero



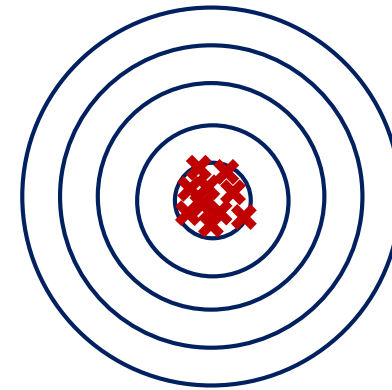
Impreciso e
inexacto



Preciso e
inexacto



Impreciso y
exacto



Preciso y
exacto

Errores e incertidumbre

Los resultados nunca son “perfectos” y **siempre existen errores**, los cuales pueden ser de dos tipos:

- **Errores sistemáticos**

- **Afectan a la exactitud**, causan un sesgo constante en las mediciones.
- Ejemplo: error de paralaje en la lectura de volúmenes, balanzas descalibradas, sesgos en la selección de muestras...
- Se pueden detectar comparando los resultados con medidas de referencia (estándares).

- **Errores aleatorios**

- **Afectan a la precisión**, varían de manera impredecible.
- Ejemplo: variaciones ambientales, fluctuaciones electrónicas, vibraciones...
- Se pueden reducir repitiendo las mediciones varias veces.

La **incertidumbre** es la magnitud del error probable y se expresa como “ $\pm$ valor” reflejando la como de confiable es el valor medido.

Cifras significativas

Para expresar correctamente un valor es necesario utilizar las **cifras significativas** las cuales reflejan la precisión del instrumento o método. Son los dígitos que proporcionan **información útil**.

Reglas para identificar cifras significativas:

1. Todos los dígitos distintos de 0 SON significativos (ej. 8742 tiene 4 c.s.).
2. Los ceros entre cifras significativas SON significativos (ej. 101 tiene 3 c.s.).
3. Los ceros a la izquierda NO SON significativos (ej. 0.054 tiene 2 c.s.).
4. Los ceros a la derecha del punto decimal SON significativos (ej. 0.07600 tiene 4 c.s.).
5. ¿Y los ceros a la derecha sin punto decimal? -> Ambigüedad, no se puede saber si son significativos o no. (ej. 1600 puede tener 2, 3, o 4 c.s.). Para ello, se debe expresar con notación científica (ej. $16 \cdot 10^2$ tiene 2 c.s., $16.0 \cdot 10^2$ tiene 3 c.s., y $16.00 \cdot 10^2$ tiene 4 c.s.)

Cifras significativas

Reglas de redondeo de cifras significativas

1. Si el dígito a descartar es menor que 5, se elimina sin cambiar la cifra anterior (ej. redondear 1.546 a 2 c.s. $\rightarrow$ 1.5).
 2. Si el dígito a descartar es mayor que 5, se elimina aumentando en 1 el valor de la cifra anterior (ej. redondear 0.5477 a 3 c.s. $\rightarrow$ 0.548).
 3. Si el dígito a descartar es 5, se elimina y por convenio se redondea al número par mas cercano (ej. redondear 1.2165 a 4 c.s. $\rightarrow$ 1.216, redondear 1.2175 a 4 c.s. $\rightarrow$ 1.218)
- En la expresión de resultados con incertidumbre se debe expresar esta primero con sus cifras significativas:
 - Por lo general, 1 c.s. excepto si esta es 1, en cuyo caso se expresa con 2 c.s.
 - La incertidumbre se redondea a 1 o 2 c.s.

Expresión de resultados de medidas únicas

El material de laboratorio tiene asociado un error en su medida y por tanto hay que tenerlo en cuenta a la hora de expresar las medidas.

Instrumento	Incertidumbre	Cifras significativas	Ejemplo
Matraz aforado	0.05%	4 cifras significativas	50.00 mL
Pipeta	0.1%	4 cifras significativas	10.00 mL
Bureta	0.2%	4 cifras significativas (la última cifra es 0 o 5)	23.55 mL
Probeta	0.5%	4 cifras significativas	25.0 mL
Vaso de precipitados	5%	2 cifras significativas	25 mL
Balanza analítica	± 0.1 mg	Todas las cifras de la balanza	0.4312 g
Balanza convencional	± 0.01 g	Todas las cifras de la balanza	6.32 g
Balanza granataria	± 1 g	Todas las cifras de la balanza	365 g

*En el caso del material volumétrico hay que revisar en cada caso el error reportado por el fabricante.

Expresión de resultados de varias medidas

Cuando se realizan **varias medidas** se toma como verdadero el valor de la media aritmética de las medidas y la **incertidumbre viene dada por la desviación típica de la media** (σ):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_1^N (x_i - \bar{X})^2}{N}}$$

X: variable

x_i : observación i de la variable X

$\bar{X}$: media aritmética de la variable X

N: número de observaciones

Para mantener la consistencia entre la incertidumbre y la media de los valores medidos la última cifra significativa de la media coincide con la posición decimal de la última cifra significativa de la incertidumbre.

Ejemplos

Ejemplo:

Se quiere determinar la concentración de NaCl por medio de una volumetría de precipitación utilizando AgNO_3 . Se realizan las medidas de los volúmenes de valorante usados en la valoración con la bureta y se calcula la concentración de cada uno.

Replica	Concentración (mmol/L)
1	12.45
2	12.10
3	12.43
4	12.76
5	12.29

$$\sigma = 0.2423 \text{ mmol/L}$$

$$\bar{X} = 12.406 \text{ mmol/L}$$

Resultado con las cifras significativas adecuadas

$$\mathbf{12.4 \pm 0.2 \text{ mmol/L}}$$

Ejemplos

Otros ejemplos:

Sin ajustar cifras significativas	Ajustando cifras significativas
0.5471 ± 0.128821	0.55 ± 0.13
0.002667 ± 0.00022	0.0027 ± 0.0002
1.865 ± 0.55	1.9 ± 0.6
6540 ± 300	$6.5 \cdot 10^3 \pm 0.3 \cdot 10^3$
1.9 ± 0.136	1.90 ± 0.14
0.7524 ± 4.006	1 ± 4
0.3263 ± 2.7333	0 ± 3
98765 ± 550	$9.88 \cdot 10^4 \pm 0.06 \cdot 10^4$